

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DISSERTAÇÃO**

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ELEMENTOS LEVES EM  
AMOSTRAS ORIUNDAS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO ATRAVÉS  
DA INTERPRETAÇÃO DO PERFIL COMPTON**

*por*

Gilberto José Barbosa Junior

São Cristóvão-SE, 2017

# **DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ELEMENTOS LEVES EM AMOSTRAS ORIUNDAS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA INTERPRETAÇÃO DO PERFIL COMPTON**

Gilberto José Barbosa Junior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo  
de Pós-Graduação em Física da Universidade  
Federal de Sergipe, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de mestre em Física.

Prof. Dr. Rogério Machado

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**Núcleo de Pós-Graduação em Física**


**“Determinação do teor de elementos leves em amostras oriundas  
da indústria de petróleo através da interpretação do perfil  
COMPTON”**

**por**

**Gilberto José Barbosa Júnior**

**Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia vinte e  
dois de fevereiro do ano dois mil e dezessete perante a banca  
examinadora constituída pelos seguintes professores:**

  
**Prof. Dr. Rogério Machado**  
**(DFI-UFS)**

  
**Profa. Dra. Divanizia do Nascimento Souza**  
**(DFI-UFS)**

  
**Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto**  
**(IF-USP)**

# Agradecimentos

A Deus por dar sentido a minha vida, pela saúde, paz, iluminação, por ter colocado sempre pessoas especiais em minha vida e por todas as graças alcançadas.

À minha mãe Maria Albertina Barbosa, por todo amor concedido, dedicação, pelos incentivos incondicionais e por ser um grande exemplo de fé e paz. Que as bênçãos de Deus se multipliquem cada dia a mais de sua vida.

A minha futura mulher Juliana Pereira da Silva, pelo amor, compreensão e pelos incentivos incondicionais nessa conquista.

Às minhas irmãs, Naiany Leila Barbosa e Nayara Conceição Barbosa, que sempre me apoiaram e incentivaram a correr atrás dos sonhos, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai Gilberto José Barbosa, por ser um exemplo de pessoa trabalhadora, pelo respeito e compreensão durante nosso cotidiano. Saiba que estou muito orgulhoso do senhor, por ter conseguido parar de beber.

Aos meus amigos de Teresina-PI: Ismael Carvalho, Jefferson Anderson, Polyanna Silva, Luana Maria, Ana Cristina, Karmonny Cavalcante, Giovana Lara e Samuel Carvalho que me apoiam me dão forças para seguir sempre em frente, cada um contribuindo de seu jeito.

Aos meus grandes incentivadores: Francisco das Neves, Padre Alano e Padre Thiago que me ajudaram no meu desenvolvimento pessoal e profissional, pelo apoio e incentivo desde o início, se não fosse o apoio de vocês provavelmente não teria chegado até aqui. Muito obrigado mesmo! Que Deus possa continuar abençoando todos vocês!

Ao meu amigo Francisco das Chagas Silva Santos, pela parceria nos estudos e por ter vindo fazer esse mestrado junto comigo, acredito que sua missão foi essa, pois provavelmente não teria vindo sozinho. Obrigado por tudo meu amigo, que Deus te abençoe na sua caminhada.

Ao parceiro Bruno Ribeiro de Mesquita, pelas conversas, paciência, principalmente quando eu reclamava de alguma coisa e pelas boas risadas que só você arranjava. Obrigado por tudo e principalmente por ter conseguido uma residência no início, juntamente com Francisco. Que Deus te abençoe e ilumine sempre.

Aos meus amigos de turma, Iure Carvalho, Sabrina Marques, Marcos Alves e Janaina por terem me acolhido após meu amigo Francisco ter ido embora. Sabrina pelas vezes que você fazia me levantar para tirar alguma dúvida e quando eu chegava falava que já tinha entendido. Marcos pelas vezes que você se preocupava, fazia até chá para me acalmar nas vésperas de prova e você Iure que se preocupou comigo principalmente nas provas, saiba que você é um exemplo para a minha vida, pois conseguiu terminar esse mestrado apesar das várias dificuldades que apareceram e que só você sabe o quanto foi difícil, você está de parabéns.



Ao professor Dr. Rogério Machado pela orientação, por ter depositado em mim a confiança de realizar este trabalho, por ter apoiado em meu desenvolvimento acadêmico e pelas descontrações que o senhor proporcionava.

As Profas. Dra. Divanízia do Nascimento Souza e Dra. Márcia de Almeida Rizzutto pelas contribuições e sugestões para a conclusão desse trabalho.

Aos profissionais da Petrobras, na qualidade dos Srs. Anselmo Carvalho Lessa, Jairo Amancio de Jesus da UO-SEAL-SEDE pela disponibilização do material analisado nesse trabalho e ao Prof. Dr. Alberto Wisniewski do PEB-UFS pelas valiosas contribuições analíticas.

Também gostaria de agradecer à técnica do DQI/UFS Karina Ribeiro da Silva e aos colegas de grupo José Carlos dos Santos Junior e Daniela Pereira Balbino, pela contribuição e parceria neste trabalho.

Aos parceiros da Universidade Federal de Sergipe: Raiane Sodré, Osmar Machado, Adolfo Henrique, Jeferson Marques, Janaelson Abílio, Givanilson, Patrésio e Ariosvaldo pela sabedoria compartilhada e pelo companheirismo sempre presente.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução do presente trabalho.

*“A tempestade vai passar  
Por sobre as ondas, confiante andarei  
Tribulações, vencerei  
E as aflições, superarei  
Deus provê  
Eu sei que proverá...”  
(Padre Reginaldo Manzotti)*

# Resumo

As técnicas que utilizam raios X como forma de excitação com o intuito de estudar as propriedades microscópicas de materiais tem sido amplamente discutida e aprimorada ao longo do último século. Dentre essas técnicas encontram-se algumas bastante conhecidas, como é o caso da difratometria de raios X (DRX) e da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Esta última tem sido usada principalmente para análise química elemental. No entanto, graças à evolução tecnológica das últimas décadas, diversos métodos de análise têm sido incorporados à mesma. Um desses métodos se refere à interpretação do efeito Compton. A análise da interação dos raios X com um material do ponto de vista do comportamento do perfil Compton tem sido explorada desde a década de 30 do último século, todavia, apenas na década de 70 devido a avanços tecnológicos como o surgimento dos síncrotrons, o interesse nessa análise tornou-se mais efetiva. Nesse trabalho explora-se a interpretação do efeito Compton através da excitação de materiais com raios X provenientes de um equipamento de FRX tradicional (tubo de ródio, 2700 W de potência, modelo S4Pioneer, marca Bruker AXS) como alternativa para a determinação do teor da concentração de carbono em amostras oriundas da indústria de petróleo. Para tanto, esse trabalho tratou da análise de 3 amostras de coque e 7 amostras de óleos brutos de petróleo no intuito de validar rotinas de computação previamente desenvolvidas dentro de um pacote de rotinas para tratamento de dados de DRX e FRX (pacote IIL), que originou softwares de interesse do grupo de pesquisa como o IILXRF2012, o IILXRR2012 e agora o IILCOMPTON. Através desse último, foi possível a construção dos perfis Compton teóricos para todas as composições de interesse. A análise propriamente dita foi baseada na avaliação da razão das alturas dos picos (razões  $R/C = \text{Rayleigh/Compton}$ ) entre os espalhamentos coerente e incoerente em função da concentração. Isso permitiu uma forma de obtenção quantitativa do teor de carbono nos coques e nos óleos brutos. Devido à presença de incrustações (baseadas no elemento químico Ba), a relação linear esperada entre o teor de carbono e a as razões  $R/C$  sofreram mudanças na inclinação e para sua explicação foi sugerido um modelo onde, com três parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , explora-se a viabilidade do comportamento das razões  $R/C$  com as concentrações de  $CH_2$  e  $BaO$  para as amostras de coque.

**Palavras-chave:** Perfil Compton, Fluorescência de Raios X, Petróleo, carbono.

# Abstract

The techniques that use X-rays as a form of excitation with the intention of studying the microscopic properties of materials has been widely discussed and improved over the last century. Among these techniques are some well-known ones, as is the case of X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectroscopy (FRX). The latter has been used primarily for elemental chemical analysis. However, due to the technological evolution of the last decades, several methods of analysis have been incorporated to it. One such method refers to the interpretation of the Compton effect. The analysis of the interaction of X-rays with a material from the point of view of the behavior of the Compton profile has been explored since the 30's decade of the last century, however, only in the 70's decade, due to technological advances such as the synchrotrons, interest in this analysis became more effective. In this work the interpretation of the Compton effect through the excitation of materials with X-rays coming from a traditional XRF equipment (tube of rhodium, power of 2700 W, model S4Pioneer, from Bruker AXS), as an alternative for the determination of the concentration of carbon in samples from the oil industry. Therefore, this work dealt with the analysis of 3 samples of coke and 7 samples of crude petroleum oils in order to validate computational routines previously developed within a package of data processing routines for XRD and XRF (called IIL package), which originated software of interest of the research group like the IILXRF2012, the IILXRR2012 and now the IILCOMPTON. Through the latter, it was possible to the construction of the theoretical Compton profiles for all compositions of interest. The analysis was based on the evaluation of the peak heights ratio ( $R / C = \text{Rayleigh} / \text{Compton}$ ) between coherent and incoherent scatterings as a function of concentration. This procedure gave us a way to obtain the quantitative carbon content in the cokes and in the crude oils. Due to the presence of scale (based on the chemical element Ba), the expected linear relationship between the carbon content and the  $R / C$  ratio changes in slope and for their explanation a model was suggested here, with three parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$ , for the behavior of the  $R / C$  ratios with the concentrations of  $CH_2$  and  $BaO$  for the samples of coke.

**Palavras-chave:** Compton Profile, X-Ray Fluorescence, Oil, Carbon.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Petróleo</b>	<b>4</b>
2.1.1	Coque	5
<b>2.2</b>	<b>Breve Histórico Sobre Perfil Compton</b>	<b>5</b>
<b>2.3</b>	<b>Fluorescência de Raios X</b>	<b>9</b>
2.3.1	Raios X	9
2.3.1.1	Natureza dos Raios X	10
2.3.1.2	Produção de Raios X	11
2.3.2	Radiação Característica	13
2.3.3	Espectros de Linhas XRF	15
<b>2.4</b>	<b>Atenuação de Raios X</b>	<b>17</b>
2.4.1	Aresta de Absorção	19
<b>2.5</b>	<b>Absorção e Espalhamento de Raios X</b>	<b>21</b>
2.5.1	Absorção Fotoelétrica	21
2.5.2	Espalhamento Rayleigh	23
2.5.3	Espalhamento Compton	25
2.5.3.1	Distribuição Angular dos Fótons Espalhados	26
2.5.3.2	Relação entre o Momento do Elétron e o perfil Compton	27
2.5.4	Fator de Forma Atômico $F(q, Z)$ e a Função de Espalhamento Incoerente $S(q, Z)$	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b>	<b>33</b>
3.1.1	Amostras Monitoras	33
3.1.2	Coques de Petróleo	34

3.1.3	Óleos Brutos de Petróleo . . . . .	34
<b>3.2</b>	<b>Arranjo Experimental . . . . .</b>	<b>36</b>
3.2.1	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Com- primento de Onda . . . . .	36
3.2.2	Fluorescência de Raios X . . . . .	37
3.2.2.1	Amostras Monitoras . . . . .	37
3.2.2.2	Coques . . . . .	39
3.2.2.3	Óleos brutos . . . . .	39
3.2.3	Análise Elementar de C, H e N via equipamento da empresa LECO .	40
<b>3.3</b>	<b>Pacote de Rotinas do Software IILCOMPTON (em desenvolvimento) 41</b>	
3.3.1	Modelo Teórico . . . . .	42
3.3.1.1	Intensidade do Fóton no Processo Fotoelétrico . . . . .	44
3.3.1.2	Intensidade do fóton no Espalhamento Rayleigh . . . . .	45
3.3.1.3	Intensidade do fóton no Espalhamento Compton . . . . .	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Análises das Amostras . . . . .</b>	<b>48</b>
4.1.1	Perfil de espalhamento de Amostras Monitoras . . . . .	48
4.1.1.1	Perfil Experimental . . . . .	48
4.1.1.2	Perfil Teórico . . . . .	50
4.1.1.3	Perfil em Função do Tipo Colimador . . . . .	51
4.1.1.4	Análise Elementar Via FRX . . . . .	52
4.1.2	Coques . . . . .	54
4.1.2.1	Comportamento R/C Contra Teor de $CH_2$ . . . . .	65
4.1.3	Óleos Brutos . . . . .	69
4.1.3.1	Evolução de R/C com o Teor de carbono . . . . .	73
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>77</b>

# Lista de ilustrações

Figura 2.2.1– Número de publicações de artigos que possuem no título “Perfil Compton”. . . .	6
Figura 2.3.1– Raios X e outras radiações eletromagnéticas (adaptado de [21]). . . . .	10
Figura 2.3.2– Raios X de Freamento. . . . .	10
Figura 2.3.3– Mostra a dependência dos raios X em relação à tensão e ao tipo de material do alvo. [21]. . . . .	11
Figura 2.3.4– Partes de um tubo de raios X: 1- catodo; 2- filamento incandescente, fonte de elétrons; 3- alvo; 4- anodo; 5- espaço com vácuo; 6- entrada e saída de fluido para refrigeração do anodo. . . . .	11
Figura 2.3.5– Tubo de raios X do tipo “ <i>end-window</i> ”(adaptado de [22]). . . . .	12
Figura 2.3.6– Espectro de raios X de cobre no qual a radiação característica é sobreposta a radiação contínua (adaptado de [23]). . . . .	14
Figura 2.3.7– Ilustração da excitação dos níveis eletrônicos internos e as possibilidades de preenchimento da vacância com elétrons dos níveis mais externos e o espectro de linhas, com as mais prováveis transições eletrônicas para a emissão de raios X. . . . .	17
Figura 2.4.1– Interação da radiação com a matéria . . . . .	17
Figura 2.4.2– Atenuação de uma radiação incidente no material (adaptado de [26]). . . .	18
Figura 2.4.3– Gráfico $\mu$ versus $\lambda$ para o níquel (dados da tabela 2.4.1). . . . .	20
Figura 2.5.1– Esquema da aresta de absorção fotoelétrica do ródio (dados extraídos de [28]). . . . .	22
Figura 2.5.2– Fator de forma $F(q, Z)$ para o carbono e para o ródio (dados extraídos de [31]). . . . .	24
Figura 2.5.3– Seção de choque para espalhamento coerente para alguns átomos (base de dados [28]). . . . .	24
Figura 2.5.4– Ilustração do espalhamento Compton. . . . .	25
Figura 2.5.5– Fator de espalhamento incoerente $S(q, Z)$ para o carbono e para o ródio (dados extraídos de [31]). . . . .	27

Figura 2.5.6– Interação fóton-elétron no espalhamento Compton. . . . .	28
Figura 2.5.7– Diagrama da interação fóton-elétron (espalhamento Compton). . . . .	29
Figura 2.5.8– Distribuição do número de elétrons para o Perfil Compton do Carbono (dados de [28]). . . . .	30
Figura 2.5.9– Perfil Compton juntamente com a linha de Rayleigh (adaptado de [14]). . .	30
Figura 2.5.10– Perfil Compton do carbono, ródio e cálcio (dados extraídos de [28]). . . .	31
Figura 3.1.1– Amostras padrão de carbono, alumínio e cobre . . . . .	33
Figura 3.1.2– Coque de petróleo analisados . . . . .	34
Figura 3.1.3– Óleos brutos analisados . . . . .	35
Figura 3.2.1– S4-PIONNER [22]. . . . .	36
Figura 3.2.2– Equipamento internamente [22]. . . . .	36
Figura 3.2.3– Interface “MeansParameters”. . . . .	38
Figura 3.2.4– Comportamento do espectro de fluorescência através da mudança do coli- mador por outro com espaçamento diferente da fenda (adaptado [22]). . . .	38
Figura 3.3.1– Simulação das curvas para carbono, alumínio e o cobre na tensão de 60 <i>kV</i> .	42
Figura 3.3.2– Processos de interação: absorção e espalhamento (adaptado [36]). . . . .	43
Figura 4.1.1– Espectro de fluorescência de raios X experimental de amostras padrão. . .	48
Figura 4.1.2– Comportamento da amostra-padrão de carbono (a), alumínio (b) e cobre (c) em relação à variação da tensão. . . . .	49
Figura 4.1.3– Simulação do comportamento de uma amostra de carbono, alumínio e cobre em relação à tensão. . . . .	50
Figura 4.1.4– Variação da largura dos picos através da mudança do ângulo de divergência da fenda . . . . .	51
Figura 4.1.5– Espectro de fluorescência da amostra monitora de carbono. . . . .	53
Figura 4.1.6– Espectro de fluorescência da amostra monitora de alumínio. . . . .	53
Figura 4.1.7– Espectro de fluorescência da amostra monitora de cobre. . . . .	53
Figura 4.1.8– Espectro da amostra somente com ácido bórico. . . . .	54
Figura 4.1.9– Espectro de fluorescência de raios X (35520010 a 35520025). . . . .	56
Figura 4.1.10– Espectro de fluorescência de raios X (35520035 a 35520050). . . . .	57
Figura 4.1.11– Espectro de fluorescência de raios X (35740010 a 35740025). . . . .	59



Figura 4.1.12– Espectro de fluorescência de raios X (35740035 a 35740050). . . . .	60
Figura 4.1.13– Espectro de fluorescência de raios X (35741010 a 35741025). . . . .	62
Figura 4.1.14– Espectro de fluorescência de raios X (35741035 a 35741050). . . . .	63
Figura 4.1.15– R/C experimental em função do R/C teórico das amostras R-35520 e R-35740 . . . . .	64
Figura 4.1.16– R/C experimental em função do R/C teórico da amostra R-35741 . . . . .	65
Figura 4.1.17– Razão R/C versus $CH_2$ do coque 35520. . . . .	66
Figura 4.1.18– Razão R/C versus $CH_2$ do coque 35740. . . . .	66
Figura 4.1.19– Razão R/C versus $CH_2$ do coque 35741. . . . .	66
Figura 4.1.20– Comportamento das razões R/C com o teor de $CH_2$ e o teor de BaO das amostras de Coque. . . . .	67
Figura 4.1.21– Comparação entre os valores obtidos e os teoricamente determinados pela equação de ajuste . . . . .	68
Figura 4.1.22– Comparação entre os valores de $CH_2$ experimental com o teórico . . . . .	68
Figura 4.1.23– Espectro de fluorescência de raios X teórico e experimental das amostras Am01 a Am03. . . . .	70
Figura 4.1.24– Espectro de fluorescência de raios X teórico e experimental das amostras Am04 a Am06. . . . .	71
Figura 4.1.25– Espectro de fluorescência de raios X teórico e experimental da amostra Am07. . . . .	72
Figura 4.1.26–R/C experimental em função do R/C teórico dos óleos . . . . .	73
Figura 4.1.27–R/C experimental em função da concentração de carbono (%C) nos óleos. . . . .	73

# Lista de tabelas

Tabela 2.3.1– Energia de ligação das camadas K, L e M do cobre [24]. . . . .	15
Tabela 2.3.2– Notação Siegbahn e IUPAC para a série K do cobre [24]. . . . .	16
Tabela 2.3.3– Conversão da notação Siegbahn para a IUPAC [24]. . . . .	16
Tabela 2.4.1– Coeficiente de atenuação mássico para ferro e níquel determinados experi- mentalmente (adaptado de [26]) . . . . .	20
Tabela 3.1.1– Dados da análise elementar dos óleos brutos realizados por Shayane [34]. .	35
Tabela 3.2.1– Informações sobre os cristais analisadores disponíveis [22]. . . . .	37
Tabela 4.1.1– Análise via FRX das amostras monitoras. . . . .	52
Tabela 4.1.2– Análise via FRX das misturas com coque R35220 . . . . .	55
Tabela 4.1.3– Análise via FRX das misturas com coque R35740 . . . . .	58
Tabela 4.1.4– Análise via FRX das misturas com coque R35741 . . . . .	61
Tabela 4.1.5– Razões R/C versus %CH <sub>2</sub> e %BaO . . . . .	65
Tabela 4.1.6– Compilação dos valores de R/C para ajuste . . . . .	67
Tabela 4.1.7– Análise via FRX dos Óleos . . . . .	69

# Lista de Abreviaturas e Siglas

CPA	- Análise do perfil Compton
(S4)	- Dados retirados do software SPECTRAplus
(IIL)	- Dados retirados do software IILXRF2012
SHIFT	- Diferença em energia em relação à posição de referência do pico Rayleigh ou Compton
DRX	- Difractometria de raios X
S4Pioneer	- Equipamento de fluorescência de raios X da empresa Bruker
LECO CHN628	- Equipamento que faz análise elementar - CHN da empresa LECO
FRX	- Fluorescência de raios X
P10 (10% Argônio)	- Gás de arraste do S4Pioneer
PEB	- Grupo de pesquisa em petróleo e energia da biomassa do departamento de química da UFS
MULTIRES-He34	- Método de medida do SPECTRAplus para análises em hélio
R-35x	- Nome dado a um tipo de coque, onde x = 520, 740 ou 741
35xy	- Nomenclatura dado a um tipo de coque e a quantidade de massa, em decigrama, presente na amostra onde x = 520, 740 ou 741 e y = 000, 015, 025, 035, 040 ou 050
Am(z)	- Nomenclatura para óleos, onde z = 01, 02, 03, 04, 05, 06 ou 07
IIL (Dois L)	- Pacote de rotinas de computação
PEAK	- Posição do pico em energia (keV)
IILXRF2012	- Software previamente existente para análises de fluorescência de raios X
IILXRR2012	- Software previamente existente para análises de reflectometria de raios X (RRX)
IILCOMPTON	- Software desenvolvido por Machado [9] para análises do perfil Compton
SPECTRAplus	- Software desenvolvido pela Bruker
Análise elementar (CHN)	- Técnica para determinar porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra.

# 1 Introdução

Muito interesse tem sido investido em pesquisas que buscam propor novas técnicas ou uso de meios alternativos de técnicas já conhecidas de caracterização de materiais. A busca intensa desses meios alternativos se dá pela necessidade de uma técnica que consiga fazer a determinação de maneira quantitativa e qualitativa de uma faixa maior de elementos químicos através de análises rápidas, quase instantâneas e eficientes.

Há várias técnicas de caracterização de materiais por raios X e uma dessas, muito conhecida, é a técnica de fluorescência de raios X. Essa técnica é um dos métodos disponíveis para a determinação quantitativa e qualitativa de elementos químicos, pois, permite determinar elementos químicos presentes em uma determinada amostra.

A técnica de fluorescência de raios X é bastante aplicável na indústria de carvão mineral para a determinação da composição de materiais extraídos de um determinado local [1], na análise de pigmentos de esculturas [2], no controle de qualidade na produção de metais e ligas, na determinação quantitativa de elementos mais pesados em rochas, além disso, é largamente aplicável na análise de poluentes atmosféricos [3]. Embora essa técnica seja de uso geral, observa-se nesse pequeno universo de aplicações, que o foco está na determinação de elementos na faixa do sódio ao urânio.

Existem meios de determinação de elementos leves, porém, necessita-se de todo um aparato instrumental especial para essa finalidade, pois a determinação direta de elementos leves (C, O, N, etc) através da técnica de FRX é prejudicada, pois as energias das linhas de FRX para elementos leves possuem baixa energia de penetração na maioria dos materiais, tornando-as de difícil detecção [1] e as intensidades dessas linhas de FRX são reduzidas, devido a competição com o fenômeno de emissão Auger<sup>1</sup>, tornando seus rendimentos fluorescentes inferiores ao dos elementos de maior número atômico [4].

Sabendo-se que a análise de FRX para elementos leves é pouco viável em um equipamento de fluorescência de raios X, que processos de espalhamento de raios X não se restringem so-

---

<sup>1</sup> É um fenômeno onde um elétron emitido de um átomo, após a interação com a radiação eletromagnética, ocasiona a emissão de um segundo elétron deste mesmo átomo.

mente à emissão fluorescente e que indústrias como a de petróleo trabalham com materiais, na sua maioria, baseados em elementos leves, podem se beneficiar com pesquisas que buscam determinar elementos leves. Isso tudo, nos motivaram a procurar algum meio alternativo envolvendo os princípios físicos da interação da radiação X com a matéria para determinação qualitativa e/ou quantitativa de elementos leves.

Um dos instrumentos utilizados como recurso para resolução do problema apresentado é a exploração da radiação espalhada [5]. A radiação ao interagir com a matéria pode ser espalhada de duas maneiras: uma chamada de espalhamento coerente, em que o fóton espalhado não perde energia durante a interação e o outro espalhamento em que há perda de parte da energia da radiação incidente, chamado de espalhamento incoerente ou Compton [6].

Segundo Antoniassi [5], o espalhamento coerente possibilita a determinação da distribuição eletrônica espacial dos centros espalhadores (átomos ou moléculas). Por outro lado, para Donativi et al. [7] o espalhamento incoerente dá informações sobre a densidade física ou eletrônica.

Uma das propostas deste trabalho é discutir sobre o espalhamento incoerente, enfatizando sobre o perfil Compton. A análise do perfil Compton se baseia no estudo da energia dos fótons que foram espalhados incoerentemente e se faz um relacionamento à distribuição de momentos lineares dos elétrons dos centros espalhadores [1]. Cada material possui sua própria distribuição de momento, ou seja, cada elemento químico possui um perfil característico próprio [8], com isso, esse material poderá ser caracterizado.

No entanto, será discutido também a relação entre os dois perfis de espalhamento, ou seja, será determinada a razão entre eles, objetivando obter uma relação independente do arranjo instrumental [7]. O estudo da relação entre os dois tipos de espalhamentos pode contribuir para a fornecimento de informações acerca da composição elementar do material estudado [4].

Nesse estudo, foram analisadas amostras de petróleo com diferentes concentrações de  $CH_2$  e carbono em um espectrômetro de fluorescência de raios X. Seus perfis de espalhamento foram comparados aos perfis simulados e na tentativa de caracterizar qualitativamente o teor delas, utilizando-se a razão entre os espalhamentos coerente e incoerente.

O objetivo principal deste trabalho, além de agregar novos dados à literatura, se propõe a avaliar as possibilidades de determinação de elementos leves em materiais de origem petrolífera utilizando informações do espalhamento Compton e/ou Rayleigh (que podem ser extraídas dos

espectros de fluorescência de raios X). Então, para isso se faz necessário:

- Avaliar a relação entre os perfis de espalhamento coerente e incoerente teórico e experimental através da caracterização de um conjunto de amostras de petróleo (coques e óleos brutos);
- Propor um método de avaliação do teor de  $CH_2$  e/ou carbono;
- Testar modelos teóricos de determinação do perfil Compton e Rayleigh;
- Ter um comparativo do resultado obtido pelo método proposto de caracterização de elementos leves através do perfil Compton com o obtido pela técnica *Análise Elementar – CHN*<sup>2</sup>, como meio de validação do método realizado neste trabalho.

As divisões desta dissertação, a partir do próximo capítulo, obedecem à seguinte sequência:

No capítulo 2, apresenta-se primeiramente uma breve descrição histórica de pesquisas sobre perfil Compton, em seguida, discute-se os fundamentos de fluorescência de raios X: começando-se pela produção de raios X, suas interações e por último a descrição do fenômeno de fluorescência de raios X.

No capítulo 3, serão apresentados: o espaço amostral estudado, modo de preparo para a realização de medidas de FRX, bem como a configuração instrumental para a obtenção da análise dessas amostras e, finalmente, a teoria que está por trás do software IILCOMPTON<sup>3</sup> (dois L Compton) desenvolvido para simular os perfis de espalhamentos teórico de acordo com a composição química estudada, com o objetivo de comparar com o espectro experimental. Caso convirjam, os dois espectros (teórico/experimental), será possível concluir que a amostra analisada tem a mesma composição química simulada.

No capítulo 4 descreve-se os resultados encontrados em cada fase deste trabalho, com suas devidas discussões.

As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

No último capítulo descreve-se as perspectivas de trabalhos futuros.

---

<sup>2</sup> Análise elementar - CHN é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra.

<sup>3</sup> Programa computacional, cuja base algorítmica se encontra no pacote IIL (dois L) de rotinas de raios X desenvolvido por [9].

## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Petróleo

Petróleo, literalmente, significa “óleo de rocha” e a sua composição química é constituída majoritariamente por hidrocarbonetos, geralmente em estado líquido, que se aglomeraram em reservatórios subterrâneos, podendo conter compostos como de enxofre, azoto, oxigênio, metais e outros elementos em menor quantidade [10 - 11] .

Uma das principais fontes energéticas do mundo, o petróleo possui propriedades muito importantes, como a distribuição do ponto de ebulição, densidade (grau API<sup>1</sup>) e sua viscosidade. Essas propriedades são utilizadas para descrever petróleo. Um dos fatores importante para a determinação da composição do petróleo é a otimização da conversão do petróleo em produtos de alto valor comercial, podendo ser vendido na forma de solventes, combustível, óleos lubrificantes e asfaltos, entre outros materiais. Além do que, o estudo da composição molecular do petróleo possibilita ao ambientalista fazer análises do impacto biológico e ambiental [11].

Nota-se ao longo das últimas décadas o aumento da necessidade de aplicação de técnicas analíticas devido à mudança da composição química do petróleo, que está surgindo com quantidade de elementos um pouco diferente, pois estão sendo extraídos de locais cada vez mais profundos. A espectroscopia de absorção ultravioleta, a espectroscopia de infravermelho, a espectrometria de massa, são técnicas de análise de petróleo. A cromatografia é outra técnica que é utilizada principalmente no auxílio para separação de misturas complexas [11].

Segundo Speight [11], dentre as técnicas mencionadas, a cromatografia de gás / líquido e a espectrometria de massa são as mais importantes. No entanto, como a análise de petróleo é um assunto complexo e que o estudo sobre a composição do petróleo é uma área complicada, então necessita-se de uma variedade de técnicas de caracterização e cada uma deve complementar o outra, pois a caracterização de petróleo pode ser avaliada sob vários pontos de vista.

---

<sup>1</sup> Escala arbitrária que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo.

### 2.1.1 Coque

O coque de petróleo é o resíduo produzido após o processo de destilação destrutiva de resíduos de petróleo. A coqueificação é uma expressão comumente utilizada na indústria petrolífera para descrever o procedimento que converte resíduos de petróleo em materiais com baixo ponto de ebulição [11].

O coque tem como principal característica possuir elevado teor de carbono, geralmente apresentando-se como sólido cinzento a preto e é utilizado como combustível, principalmente na produção de eletrodos de carbono para refinação de alumínio, que necessita de coques de alta pureza com baixo teor de cinzas e sem enxofre [11].

## 2.2 Breve Histórico Sobre Perfil Compton

Nesta seção é discutido o avanço dos estudos no que diz respeito ao perfil Compton e algumas das recentes pesquisas publicadas sobre esse tema, além dos métodos e aplicações para caracterização de amostras por espalhamento Compton e sua relação com o espalhamento Rayleigh.

O início dos estudos envolvendo técnicas que empregam análises por raios X ocorreu durante os anos 20 e 30 do século XX. Nesse período foram desenvolvidos os geradores de raios X, os tubos e os espectrômetros. Nessa época, as análises eram normalmente de longa duração; podemos citar como exemplo a experiência realizada para registrar o perfil Compton do hélio no trabalho de DuMond e Kirkpatrick, em 1937, que teve duração de 2000 h [12].

Coulson e Duncanson publicaram uma série de artigos em 1941 mostrando como a distribuição de momento de elétrons <sup>2</sup>, e, portanto, os perfis Compton, estava distribuída em ligações químicas de hidrocarbonetos, mas eles encontraram alguns problemas na determinação dos perfis experimentais. Por isso, e pela existência de algumas indefinições teóricas nos estudos de Coulson e colaboradores, as análises por espalhamento Compton ficaram estagnadas por aproximadamente 30 anos [12].

Kappeler, em 1936, divulgou um resultado sem explicações ao tentar mostrar que os momentos de elétrons de condução no lítio eram muito mais altos do que poderiam ser razoavel-

<sup>2</sup> Para um elétron em um estado  $\psi(\mathbf{r})$ , têm-se uma distribuição de momentos  $n(\mathbf{p})$ , onde  $n(\mathbf{p}) \equiv |\psi(\mathbf{r})|^2$  [13]



mente explicados. Ele mediu o perfil Compton do lítio e encontrou esse perfil bem mais largo, cerca de 250% a mais do que o previsto [12].

Os estudos sobre o perfil Compton foram retomados graças à discrepância do perfil do lítio, que proporcionou um ressurgimento da pesquisa sobre esse tema com os estudos de Cooper et al. (1965 a, b), que mostraram em duas medidas distintas que as análises de Kappeler estavam mesmo erradas, porque a distribuição do momento do lítio não era anômala. Essa comprovação estimulou os colaboradores de Coulson a desenvolverem modelos de densidade de momento [12].

Segundo Cooper et al. [14], o renascimento do espalhamento Compton também foi instigado pelo problema de extinção na difração de raios X em estudos de densidade de carga em ferro, apresentado nos trabalhos de Weiss e DeMarco, em 1965, e Weiss, em 1966, embora um dos principais fatores associados ao desenvolvimento desse tipo de pesquisa (figura 2.2.1) foi o crescimento do uso de fontes de radiação síncrotron.

Várias pesquisas foram realizadas sobre perfil Compton ao longo dos anos e esse desenvolvimento é ilustrado em termos do número de publicação, na forma de histograma na figura 2.2.1, para trabalhos que trazem “perfil Compton” no título<sup>3</sup>.

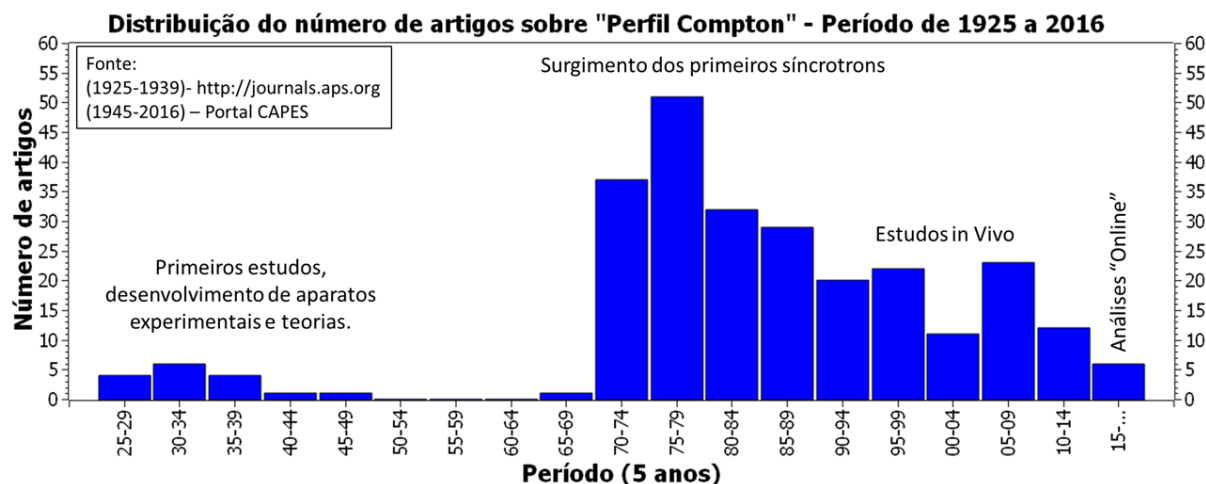


Figura 2.2.1 – Número de publicações de artigos que possuem no título “Perfil Compton”.

As pesquisas nos últimos anos mostram a existência da relação entre o perfil Compton e o número atômico e a relação entre a intensidade dos espalhamentos coerente e incoerente, tendo

<sup>3</sup> Fonte: APS Journals e Portal Capes acessado em 20/01/17.

o intuito de se determinar elementos leves. Algumas dessas pesquisas serão descritas a seguir, bem como seus métodos e resultados.

Tickner e Roach [1], aplicaram uma técnica relativamente nova, denominada análise de perfis de Compton (CPA) para a medição de carvão mineral. O arranjo experimental para as medições de carvão com concentração de  $300\text{ mCi}$  ( $11,1\text{ GBq}$ ) foi composto por uma fonte de amerício Am (produzindo raios gama de  $59,54\text{ keV}$ , com um componente mais fraco a  $26,34\text{ keV}$ ) e um detector germânio de  $360\text{ mm}$ . A fonte e o detector foram fixados envolta da amostra a ser analisada formando um ângulo de aproximadamente  $135^\circ$ . Para eles, a técnica de CPA é bem adequada para a medição dos elementos mais leves. O estudo do perfil Compton proporcionou uma boa maneira de se extrair informações de materiais tais como água ou compostos orgânicos e materiais inorgânicos. Foram analisados por eles teores de cinzas no carvão e a fração de sólidos de lama [1].

Donativi et al. [7], fizeram análises da relação dos picos de espalhamento Rayleigh/Compton em amostras com número atômico entre 5 e 12. A geometria instrumental para a medição dessa razão foi organizada de forma que um alvo secundário “convertia” a radiação de saída do tubo de raios X em uma radiação parcialmente monocromatizada. Os resultados foram comparados com a teoria através de valores de seções de choque. A tensão e a corrente máxima fornecida pelo tubo era de  $95\text{ kV}$  e  $1\text{ mA}$ , respectivamente. O ângulo de detecção em relação ao feixe detectado foi de  $90^\circ$ . Com essa pesquisa se concluiu que os resultados da relação R / C adquirida com um feixe de raios X parcialmente monocromatizada utilizando-se um tubo de raios X portátil são verdadeiramente confiáveis para diferenciar amostras com elementos que possuem número atômico baixo. Segundo os autores, esse resultado é muito melhor do que os métodos habituais [7].

Hodoroaba e Rackwitz [4], exploraram os espalhamentos coerente e incoerente de amostras, com número atômico médio, analisados por fluorescência de raios X, para obtenção de informações da sua composição elementar. Foi avaliada a relação da intensidade do Compton para o Rayleigh em espectros FRX e sua relação com o número atômico médio de materiais de referência. Utilizou um tubo de raios X fabricada pela empresa Microfocus acoplado a um sistema SEM / EDX (microscopia eletrônica de varredura / espectroscopia de raios X por dispersão de energia) para que os dados da relação de intensidade de Compton para Rayleigh fossem extraí-

dos com maior definição nos espectros de EDX, e com isso, obter uma melhora da análise da composição elementar. Concluíram que a configuração instrumental utilizada proporcionou não apenas o estudo da contribuição do espalhamento de raios X nos espectros FRX, mas também podem fornecer informações analíticas com espectros de raios X obtidos da excitação de elétrons em um SEM (ED-EPMA), podendo extrair informações elementares do material estudado [4].

Suzuki et al. (2015) [15] determinaram de forma direta orbitais redox<sup>4</sup> com base em medidas de densidade de momento de elétrons através de análises por espalhamento Compton de raios X de alta resolução. As medições foram realizadas usando um espectrômetro de raios X para espalhamento Compton BL08W na linha de feixe SPring-8. A energia dos raios X incidentes foi de 115 keV e o ângulo de espalhamento de 165°. Foram utilizadas amostras policristalinas de  $Li_xMn_2O_4$ , com os valores utilizados de  $x$  iguais a 0, 496, 1, 079 e 1, 233. Os autores chegaram à conclusão quanto a adequação da alta resolução do espalhamento Compton de raios X como sonda direta e sensível ao volume dos orbitais redox do  $Li_xMn_2O_4$  ativos no processo, ou seja, a análise dos espectros Compton de raios X indica um caminho para uma caracterização avançada de baterias de íon de lítio [15].

Suzuki et al. (2016) [16], por meio de espectroscopia de espalhamento Compton de raios X de alta energia mediram a concentração local de lítio em células eletroquímicas fechadas. Os perfis Compton experimentais de  $Li_xMn_2O_4$  ( $x = 0, 5, 1, 1, 1, 2, 1, 8, 1, 9, 2, 0, 2, 1$  e  $3, 3$ ) foram medidos com um espectrômetro de raios X de tipo Cauchois. A energia do feixe de raios X incidente foi de 115 keV e o ângulo de espalhamento de 165°. As medições foram realizadas sob condições de vácuo à temperatura ambiente. O método utilizado foi adequado para mapear a distribuição de lítio em grandes baterias, que são praticamente inacessíveis aos métodos mais convencionais atualmente disponíveis [16].

Khidzir, Halid e Abdullah [17] realizaram estudos sobre densidade de momento para entender o comportamento de elétrons fortemente correlacionados, que é tipicamente visto em óxidos de metais de transição. Esses autores fizeram observações sobre o comportamento eletrônico de  $NiO$  e do  $TiO_2$ . Os perfis Compton obtidos foram comparados com os calculados nos estudos experimentais anteriores de Fukamachi [18] e Limandri [19]. Para  $NiO$ , observou-se que as

<sup>4</sup> Transferência de elétrons entre um oxidante e um redutor

curvaturas antes e depois da ruptura de Fermi são devido à posição da ruptura localizada ao longo da sobreposição função espectral e para o  $TiO_2$  a acumulação da função espectral foi observado antes da energia de Fermi [17].

Sankarshan e Umesh [20] mostraram, utilizando a normalização do perfil Compton dos materiais com característica amorfa, que podem ser tratados como dispersores incoerentes puros cujos composição não é conhecida. Conforme definido pelos autores, para  $S(q, Z)/Z = 1$  a constante de normalização é simplesmente o número atômico efetivo ( $Z_{eff}$ ) da amostra. Isso simplifica a normalização dos perfis Compton experimentais. [20].

## 2.3 Fluorescência de Raios X

Nesta seção será mostrado um pouco da teoria que existe por trás da técnica de fluorescência de raios X: desde a produção dos raios X, bem como alguns dos processos decorrentes da sua interação com a matéria, até os princípios básicos sobre fluorescência de raios X.

### 2.3.1 Raios X

Uma das dificuldades na época da descoberta dos raios X, no século XIX, era identificar que raios X se tratavam de radiação eletromagnética, que era um fenômeno ondulatório. Mas como é possível explicar que uma radiação eletromagnética pode ser compreendida como um fenômeno ondulatório? Para responder a essa pergunta é necessário entender um pouco do fenômeno de interferência entre ondas eletromagnéticas.

O fenômeno de interferência ocorre, por exemplo, entre dois feixes luminosos quando estes trafegam o mesmo espaço físico tendo uma diferença de caminho ótico, podendo estar em fase ou fora de fase. Quando estiverem fora de fase e essa diferença for de  $180^\circ$  a crista de uma onda luminosa ocupará o vale da outra, e vice-versa. Isto resultará em amplitude nula e neste caso ocorreu interferência destrutiva. Possuindo essas características, pode-se afirmar que um feixe de radiação eletromagnética é um fenômeno ondulatório.

### 2.3.1.1 Natureza dos Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto, muito menor que o comprimento de onda da luz visível, como representado na figura 2.3.1, onde a faixa de energia dos raios X, ilustrado nessa figura, é a faixa que comumente é utilizado. No entanto, existem raios X com comprimento de onda mais curtos.

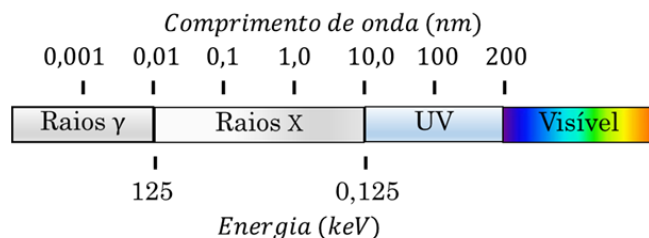


Figura 2.3.1 – Raios X e outras radiações eletromagnéticas (adaptado de [21]).

A energia de um fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, de acordo com a equação:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz. A energia  $E$  é normalmente definida em  $keV$  e o comprimento de onda  $\lambda$  em  $nm$ .

Uma radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 0,01 a 10  $nm$  pode ser produzida por partículas eletricamente carregadas ao incidirem sobre um material. A perda de energia, resultante da interação entre as partículas e o material se dá pela mudança do estado de movimento das partículas (figura 2.3.2). Essa radiação emitida é chamada de “*Bremsstrahlung*” (radiação de freamento) ou radiação branca.

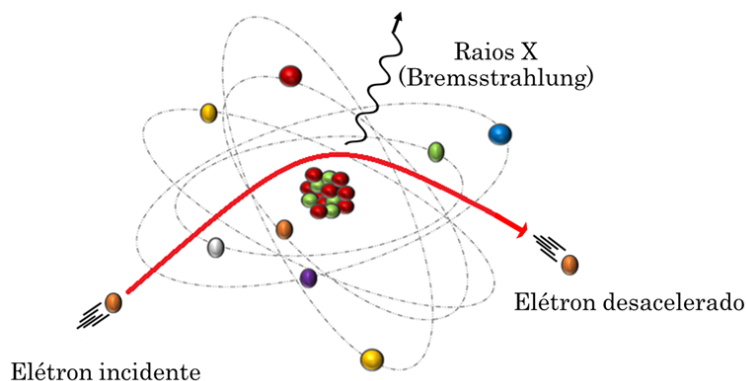


Figura 2.3.2 – Raios X de Freamento.

A figura 2.3.3 mostra dois espectros da intensidade de fótons de raios X em função do comprimento de onda e do material que constitui o alvo e observa-se que a intensidade do feixe é proporcional à tensão e ao número atômico.

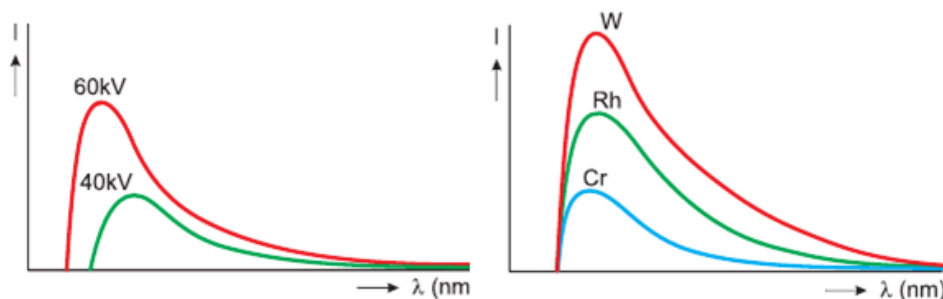


Figura 2.3.3 – Mostra a dependência dos raios X em relação à tensão e ao tipo de material do alvo. [21].

### 2.3.1.2 Produção de Raios X

Existe uma série de técnicas para se produzir raios X, por exemplo: bombardeamento de um alvo metálico; exposição de uma amostra a um feixe primário para gerar um feixe secundário de fluorescência de raios X; uso de fontes radioativas cujo processo de decaimento resulta emissão de raios X ou a partir de uma fonte de radiação síncrotron [3].

No tópico seguinte será descrito sobre a produção de raios X em um tubo de raios X, onde a sua produção ocorre quando se colidi elétrons sobre um alvo e devido a sua desaceleração durante a colisão provoca emissão de raios X de freamento e pode gerar raios X característicos.

### Tubos de raios X

A seguir será descrito como ocorre emissão de raios X em um tubo de raios X (figura 2.3.4).

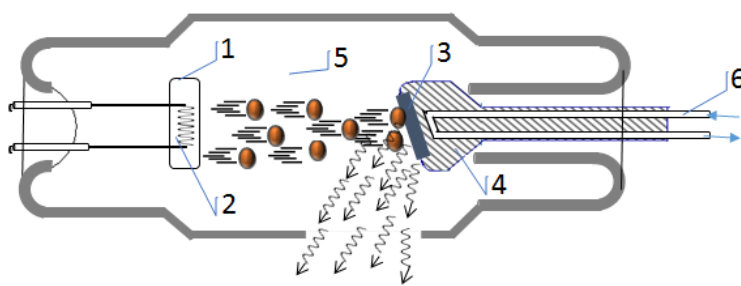


Figura 2.3.4 – Partes de um tubo de raios X: 1- catodo; 2- filamento incandescente, fonte de elétrons; 3- alvo; 4- anodo; 5- espaço com vácuo; 6- entrada e saída de fluido para refrigeração do anodo.

O catodo, ao ser aquecido devido a passagem de corrente elétrica, emite elétrons que, por sua vez, partem com velocidade inicial quase nula, mas por causa da diferença de potencial existente entre o catodo e o anodo, são acelerados em direção ao anodo. Após a colisão dos elétrons com o anodo ocorre a emissão de raios X. Para acontecer essa emissão a diferença de potencial deverá ser da ordem de algumas dezenas de quilovolts, para que o elétron incidente adquira energia cinética igual ou maior do que a energia de ligação para poder arrancar um elétron da camada interna de um átomo originando um buraco ou vacância, com isso, um elétron do nível superior decai preenchendo a vacância existente e ao decair emite raios X com energia correspondente à diferença de energia entre as camadas, além do mais, os elétrons que atingirem o anodo são desacelerados na colisão com os átomos do alvo gerando radiação branca.

Esse processo de produção de raios X é muito ineficiente, pois para a faixa de tensão de dezenas de quilovolts, somente de 1 a 2% da radiação incidente é irradiada sob forma de raios X, os outros (98 – 99%) são irradiados sob forma de calor, por isso se precisa de um sistema de refrigeração [22].

Os principais componentes de um tubo de raios X de um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) fabricado pela empresa Bruker estão ilustrados na figura 2.3.5.

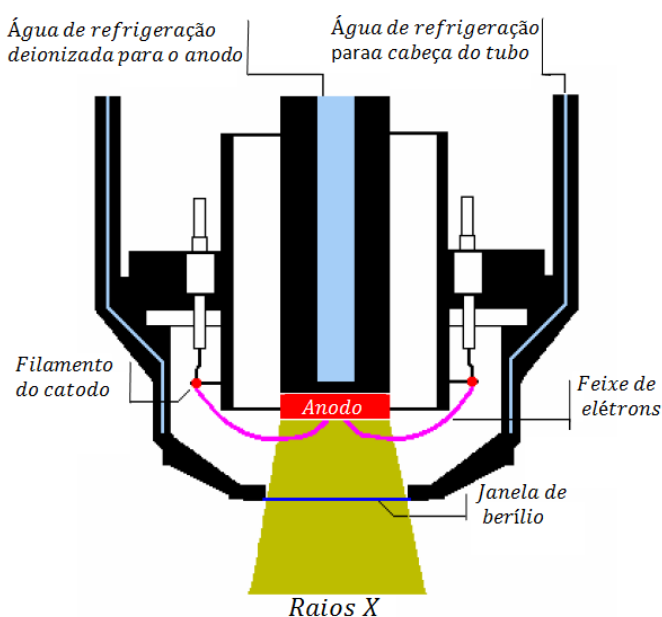


Figura 2.3.5 – Tubo de raios X do tipo “end-window”(adaptado de [22]).

A região que o feixe de elétrons atravessa deve estar em vácuo de modo a se evitar colisões deles com as moléculas de gás. O catodo é fixado em torno do anodo no formato de anel (catodo anelar), em zero de tensão. A área do tubo por onde os raios X saem é feita de berílio e sua espessura é de  $75 \mu m$ . O berílio é utilizado como material da janela porque mecanicamente é extremamente estável.

Na colisão dos elétrons com o alvo ocorrem várias transferências de energia, sendo possível a transferência total ou parcial da energia cinética do elétron incidido. A transferência total da energia ocorre quando o elétron é parado em um único impacto, então tem-se a máxima energia  $E_{max}$  absorvida pelo átomo, que pode ser calculada com a equação (2.1). Além disso, podemos calcular o comprimento de onda mais curto,  $\lambda(min)$ .

$$E_{max} = eV = \frac{hc}{\lambda_{min}}, \quad (2.2)$$

em que  $e$  é a carga do elétron e  $V$  é a tensão de aceleração. Substituindo os valores de  $hc$  temos uma versão simplificada desta equação:

$$E = \frac{1,23985}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Existe também a possibilidade da não ocorrência da transferência de energia total do elétron, ou seja, transferências parciais ocasionadas por outros elétrons que são desviados várias vezes pelos átomos do alvo, sendo só uma fração da energia absorvida e, por consequência, o fóton emitido terá energia menor e possuirá um comprimento de onda maior.

### 2.3.2 Radiação Característica

A técnica de fluorescência de Raios X tem como objetivo a determinação de elementos químicos de amostras, tanto qualitativamente como quantitativamente, através da radiação característica desses elementos. Um determinado átomo quando excitado devidamente busca se estabilizar. Para isso, ele emite radiação com comprimento de onda característico, ou seja, ele emite uma radiação característica.

Vimos anteriormente que um elétron ao mudar seu estado de movimento, devido a interação com núcleo do átomo presente no alvo, ocorre emissão de radiação branca. No entanto, se a energia do elétron incidente for transferida completamente durante a colisão com um elétron da camada interna do átomo do alvo e se essa energia for maior que a energia de ligação



desse elétron com o núcleo acarretará na excitação desse átomo e ao se estabilizar emite radiação fluorescente e quanto maior for a absorção mais elevada será a fluorescência. As diversas quantidades de raios X produzidos são registradas originando o espectro fluorescente.

Na produção de raios X, além do feixe de espectro contínuo de energia, ocorre a emissão de radiação característica dos elementos que estão presentes no alvo, e esse espectro é sobreposto ao contínuo. Excitando-se devidamente cada elemento químico haverá emissão de energia com comprimento de onda de raios X característico, que por isso é chamada de radiação característica. Um espectro de raios X típico de um alvo de cobre é mostrado na figura 2.3.6.

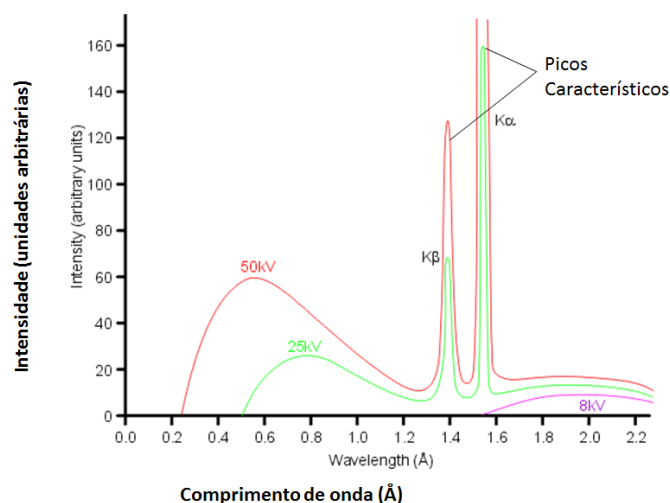


Figura 2.3.6 – Espectro de raios X de cobre no qual a radiação característica é sobreposta a radiação contínua (adaptado de [23]).

Observa-se que ao aumentar a voltagem aumenta-se a intensidade dos picos, além disso, percebe-se a diminuição dos comprimentos de onda mínimo  $\lambda_{min}$  e do pico de máximo. A radiação contínua ou radiação branca também pode ser observada no espectro da figura 2.3.6, subtraindo-se os picos característicos. Esse espectro contínuo é devido à desaceleração dos elétrons ao colidirem com o alvo, sabendo-se que qualquer carga desacelerada emite energia.

Podemos observar ainda na figura 2.3.6 que ao aumentar a voltagem acima de um certo valor crítico, característico do metal do alvo, picos de intensidade bem acentuados aparecem em discretos comprimentos de onda, superpostos no espectro contínuo. Por serem estreitos e possuírem comprimento de onda característicos do metal utilizado no alvo, eles são chamados de “linhas características”. Então, a intensidade de qualquer linha característica, medida sobre o espectro contínuo, depende do valor pelo qual a tensão aplicada ultrapassa a tensão mínima de excitação para aquela linha específica.

### 2.3.3 Espectros de Linhas XRF

O átomo, ao absorver a energia dos elétrons incidentes, que seja suficiente para arrancar elétrons das camadas mais internas como as da camada K do cobre (tabela 2.3.1), por exemplo, produzirá um “buraco” (vacância) na camada de onde o elétron foi arrancado.

Tabela 2.3.1 – Energia de ligação das camadas K, L e M do cobre [24].

NÍVEL	ENERGIA DE LIGAÇÃO
$K$	8.978
$L_{II}$	0,953
$L_{III}$	0,933
$M_{II}$	0,078
$M_{III}$	0,075

Para o átomo se estabilizar, elétrons das camadas superiores poderão ocupar o nível de energia que possui a vacância, e quando isso ocorrer, esse elétron libera energia igual à diferença de energia entre as camadas. Entretanto, há diversas possibilidades para a transição entre as camadas, objetivando a estabilização do átomo. Tais transições são regidas pela regra da seleção [25]. As diferentes energias (linhas) emitidas durante as transições eletrônicas são características do elemento e podem ser conceituadas como um “código de barras” do elemento.

#### Nomenclatura para Transições Eletrônicas

Existem algumas nomenclaturas para as diversas transições eletrônicas possíveis, como proposto na década de 1920 pelo físico Kai Siegbahn, e a nomenclatura sugerida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). A tabela 2.3.2 mostra algumas das possibilidades de preenchimento da vacância na camada K com elétrons dos níveis mais externos nas duas notações para o cobre e a tabela 2.3.3 mostra as conversões entre essas notações.

Nesse trabalho a notação das transições eletrônicas será descrita na nomenclatura Siegbahn. Um exemplo desta notação: se a vacância ocorrer na camada K as principais transições para o seu preenchimento são chamadas de  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ , sendo o preenchimento com elétrons da camada L e M, respectivamente.

Tabela 2.3.2 – Notação Siegbahn e IUPAC para a série K do cobre [24].

TRANSIÇÃO	Siegbahn	IUPAC	E(keV)	$\lambda(\text{\AA})$
$KL_{III}$	$K\alpha_1$	$KL3$	8,045	1,5406
$KL_{II}$	$K\alpha_2$	$KL2$	8,025	1,5444
$KM_{III}$	$K\beta_1$	$KM3$	8,903	1,3922
$KM_{II}$	$K\beta_3$	$KM2$	8,900	1,3922

Tabela 2.3.3 – Conversão da notação Siegbahn para a IUPAC [24].

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K - L_3$	$L\alpha_1$	$L_3 - M_5$	$L\gamma_1$	$L_2 - N_4$
$K\alpha_2$	$K - L_2$	$L\alpha_2$	$L_3 - M_4$	$L\gamma_2$	$L_1 - N_2$
$K\beta_1$	$K - M_3$	$L\beta_1$	$L_2 - M_4$	$L\gamma_3$	$L_1 - N_3$
$K\beta_2^I$	$K - N_3$	$L\beta_2$	$L_3 - M_5$	$L\gamma_4$	$L_1 - O_3$
$K\beta_2^{II}$	$K - N_2$	$L\beta_3$	$L_3 - N_5$	$L\gamma_4^I$	$L_1 - O_2$
$K\beta_3$	$K - M_2$	$L\beta_4$	$L_1 - M_3$	$L\gamma_5$	$L_2 - N_1$
$K\beta_4^I$	$K - N_5$	$L\beta_5$	$L_1 - M_2$	$L\gamma_6$	$L_2 - O_4$
$K\beta_4^{II}$	$K - N_4$	$L\beta_6$	$L_3 - O_{4.5}$	$L\gamma_8$	$L_2 - O_1$
$K\beta_{4x}$	$K - N_4$	$L\beta_7$	$L_3 - N_1$	$L\gamma_8^I$	$L_2 - N_{6.7}$
$K\beta_5^I$	$K - M_5$	$L\beta_8$	$L_3 - N_{6.7}$	$L_\eta$	$L_2 - M_1$
$K\beta_5^{II}$	$K - M_4$	$L\beta_9$	$L_1 - M_5$	$L_l$	$L_3 - M_1$
		$L\beta_{10}$	$L_1 - M_4$	$L_s$	$L_3 - M_2$
		$L\beta_{15}$	$L_3 - N_4$	$L_t$	$L_3 - M_3$
		$L\beta_{17}$	$L_2 - M_3$	$L_u$	$L_3 - N_{6.7}$
				$L_v$	$L_2 - N_{6.7}$

A figura 2.3.7 ilustra as diversas possibilidades de preenchimento da vacância com elétrons dos níveis mais externos, além disto, mostra as linhas em ordem decrescente de energia, sendo todas essas linhas o “espectro característico” do material utilizado. Comparando-se ainda as transições Beta ( $\beta$ ) e Alfa ( $\alpha$ ), observamos que  $\Delta E_\beta > \Delta E_\alpha$ , ou seja,  $\lambda_\alpha > \lambda_\beta$ .

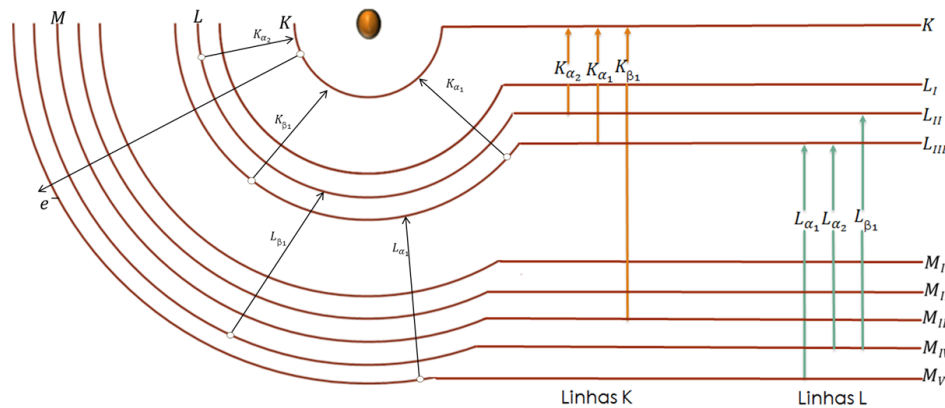


Figura 2.3.7 – Ilustração da excitação dos níveis eletrônicos internos e as possibilidades de preenchimento da vacância com elétrons dos níveis mais externos e o espectro de linhas, com as mais prováveis transições eletrônicas para a emissão de raios X.

## 2.4 Atenuação de Raios X

Analisando-se um feixe de raios X ao atravessar uma placa (figura 2.4.1), observa-se que a intensidade do feixe diminui, isso ocorre por causa da interação dos raios X com a matéria por processos como o efeito fotoelétrico, espalhamento Compton, entre outros. No primeiro o fóton incidente é completamente absorvido e no outro ocorre absorção parcial e espalhamento, mas todos eles removem, de alguma maneira, os fótons do feixe incidente [25]. A figura 2.4.1 apresenta um esquema dos fenômenos que ocorrem durante a interação da radiação com a matéria, que serão discutidos posteriormente.

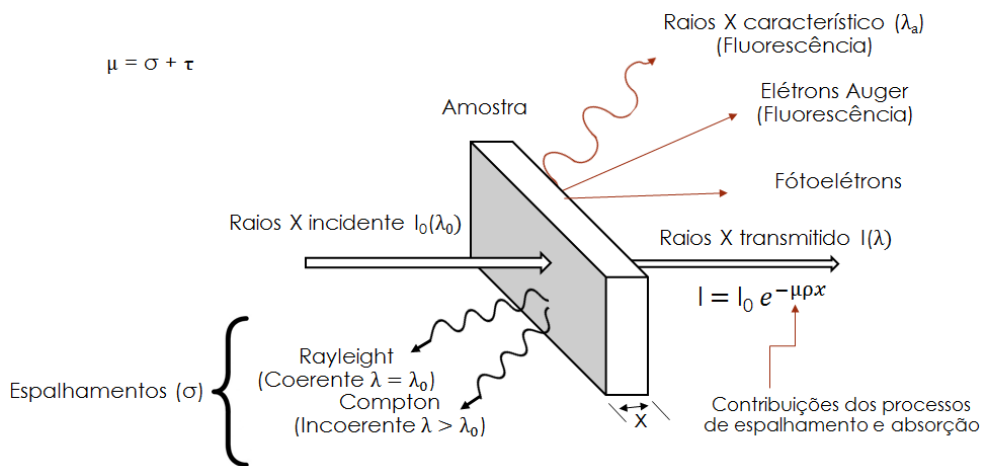


Figura 2.4.1 – Interação da radiação com a matéria

O estudo da radiação espalhada torna-se imprescindível, à medida que ela carrega informações sobre a estrutura e o tipo de material irradiado. O espalhamento de um feixe de radiação acontece quando os fótons incidentes colidem com átomos e são espalhados em vez de serem absorvidos. Segundo Lachance e Claisse [26], quando os fótons espalhados têm o mesmo comprimento de onda que os fótons incidentes originais, esses espalhamentos recebem o nome de coerente ou Rayleigh e os que são espalhados com comprimento diferente do fóton original são chamados de incoerente ou espalhamento Compton.

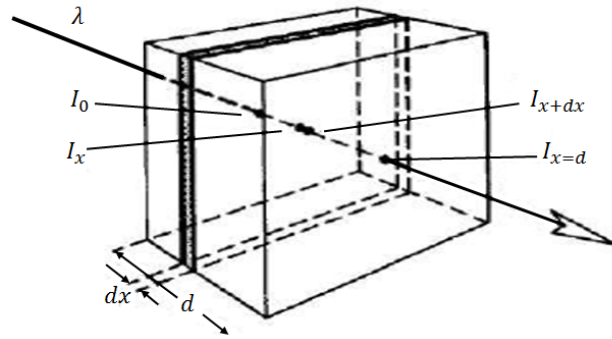


Figura 2.4.2 – Atenuação de uma radiação incidente no material (adaptado de [26]).

A relação entre as intensidades inicial ( $I_0$ ) e a final ( $I$ ) após a passagem do feixe através da espessura  $x$  (figura 2.4.2) é descrita pela lei de absorção:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_S x}. \quad (2.4)$$

Através da equação acima se conclui que a intensidade da radiação diminui exponencialmente a medida que a espessura do objeto cresce. A grandeza  $\mu_S$  é chamada de *coeficiente de absorção linear* e possui dimensão de  $cm^{-1}$ . Podemos relacionar ainda como coeficiente de atenuação mássico através da expressão abaixo:

$$\mu_S = \rho_S \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_S, \quad (2.5)$$

onde  $\rho_S$  é a densidade do material que interagiu com a radiação. Se a densidade for expressa em  $g/cm^3$ , então,  $\mu$  será expresso em  $cm^2/g$ .

Uma vantagem da utilização do coeficiente de atenuação de massa em vez do coeficiente linear, de uma amostra multielementar, é a possibilidade de se calcular  $\mu_S$  total de forma analítica

por meio da média ponderada de cada elemento presente na amostra [26]:

$$\mu_S = \rho_S \sum_{i=1}^N w_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i, \quad (2.6)$$

onde  $w_i$  é a proporção de cada elemento  $i$  presente na amostra. Por exemplo, o cálculo do coeficiente de atenuação de massa total de uma liga que possui 70% de Cu e 30% Zn é:

$$\mu_{liga} = \frac{70}{100} \mu_{Cu} + \frac{30}{100} \mu_{Zn}. \quad (2.7)$$

Compreendendo que a perda da intensidade do feixe após atravessar um determinado material depende dos processos de absorção e de espalhamento do feixe, o coeficiente de atenuação pode ser expresso pela soma desses efeitos, conforme Lachance e Claisse [26]:

$$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i = \left( \frac{\tau}{\rho} \right)_i + \left( \frac{\sigma_R}{\rho} \right)_i + \left( \frac{\sigma_C}{\rho} \right)_i, \quad (2.8)$$

onde  $(\tau/\rho)$  é a contribuição do efeito fotoelétrico na atenuação e a parte  $(\sigma/\rho)$  é a contribuição dos processos de espalhamento Rayleigh e Compton na atenuação.

Sabendo-se da contribuição dos processos de interação quando um feixe de fótons atravessa um determinado material, no cálculo do coeficiente de atenuação  $\mu$  podemos determinar a proporção de cada efeito dividindo a seção de choque de cada processo pela seção de choque total.

A abordagem dos processos de espalhamento Rayleigh e Compton pode ser determinada pela seção de choque diferencial  $d\sigma/d\Omega$  para ambos os casos. A seção de choque diferencial representa a probabilidade, por ângulo sólido, da radiação incidente ser espalhada ou absorvida durante a sua interação com a matéria [7].

Na seção 2.5 será discutido com mais detalhes os fenômenos, já mencionados, de interação da radiação com a matéria.

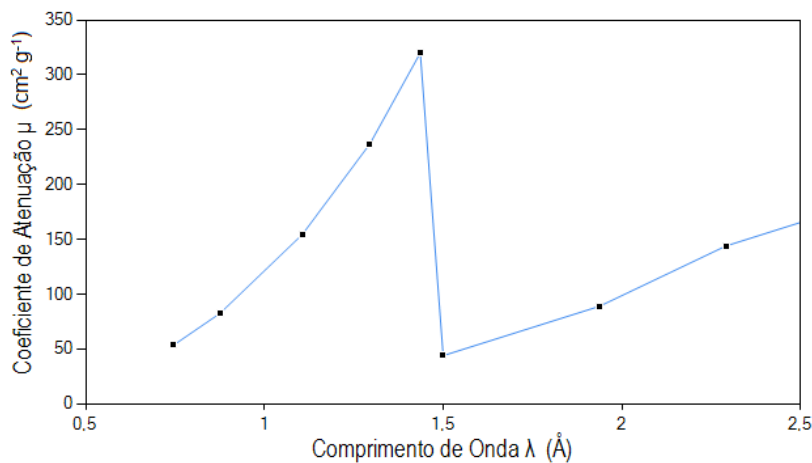
### 2.4.1 Aresta de Absorção

Como mencionado anteriormente, o coeficiente de atenuação mássico depende do elemento absorvedor e do comprimento de onda da radiação incidente que colide sobre o material. Essa afirmação pode ser verificada através dos coeficientes de atenuação para o ferro e níquel na tabela 2.4.1, apresentados por Dalton e Goldak (1969), segundo Lachance e Claisse [26].

Tabela 2.4.1 – Coeficiente de atenuação mássico para ferro e níquel determinados experimentalmente (adaptado de [26])

$\lambda(\text{\AA})$	$\mu_{Fe}(cm^2g^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	$\mu_{Ni}(m^2g^{-1})$
0,746	43,1	0,746	53,6
0,876	66,8	0,876	82,6
1,177	149,7	1,106	154,5
1,295	193,5	1,295	237,0
1,542	309,9	1,436	320,0
1,659	388,0	1,500	44,0
1,757	53,0	1,937	89,0
2,085	86,5	2,291	144,0
2,748	189,0	2,504	165,9
3,359	334,2	2,748	243,4
3,742	438,0	3,359	419,8

Analisando-se o coeficiente de atenuação mássico (figura 2.4.3), observa-se um crescimento acentuado a medida que se aumenta o comprimento de onda, mas em um determinado valor de  $\lambda$  o coeficiente reduz-se abruptamente e em seguida volta a crescer. Essa descontinuidade se deve ao fato de serem comprimentos de ondas correspondentes a energia mínima para a ejeção de elétrons nos diversos níveis eletrônicos. As posições relativas a essas descontinuidades são chamadas de “arestas de absorção”.

Figura 2.4.3 – Gráfico  $\mu$  versus  $\lambda$  para o níquel (dados da tabela 2.4.1).

Segundo Lachance e Claisse [26], experimentos mais detalhados mostram que a redução drástica do coeficiente  $\mu$  está associado à energia de excitação de elétrons em um determinado orbital. Então se o fóton possuir energia levemente superior à energia crítica de excitação poderá ser absorvida pelo efeito fotoelétrico, mas se a energia do fóton for menor ou bem próxima não possuirá energia necessária para superar a energia de ligação do elétron com o núcleo, consequentemente o elétron não será ejetado.

## 2.5 Absorção e Espalhamento de Raios X

### 2.5.1 Absorção Fotoelétrica

O processo de emissão de elétrons decorrente da incidência de uma radiação eletromagnética em uma superfície metálica foi descoberto por Heinrich Hertz em 1887. Hertz em seu experimento utilizou um emissor de cargas negativas (catodo) e um receptor de cargas positivas (anodo), mantidos a uma diferença de potencial no vácuo, para em seguida incidir sobre o catodo uma luz ultravioleta. Após a incidência, ele observou um fluxo de corrente elétrica ao longo do anodo. Esse fenômeno foi chamado de efeito fotoelétrico [25].

No efeito fotoelétrico os fótons são absorvidos pelo material, sendo completamente absorvidos por ele. A energia do fóton incidente ao ser absorvida por um elétron interno faz com que esse elétron seja ejetado formando um buraco, mas para isso, é necessário que a energia do fóton incidente seja maior do que a energia coulombiana de atração desse elétron com o núcleo, ou seja, a incidência de uma radiação com energia acima da energia de ligação de um elétron com o núcleo, provocará a ejeção desse elétron. Após isso, o átomo busca se estabilizar, para isso, ele emite radiação. Essa radiação é gerada através do decaimento de um elétron de uma camada superior onde ocupará a vacância produzida.

Uma das discussões de [25] a respeito desse fenômeno deu-se a não observação do aumento da energia cinética do elétron ejetado quando se aumenta a intensidade da radiação sobre um material, pois o que se observa é o aumento do número de elétrons emitidos. Esse fato ocorre por causa da dualidade onda-partícula da radiação, pois a radiação pode se comportar não só como ondas, mas também como pacotes de energia discretos chamados de fótons. Considerando o feixe incidente como corpúsculos explica-se o aumento de elétrons ejetados com o aumento da



intensidade, pois com o aumento de fótons colidindo com o material mais elétrons poderão ser atingidos.

Em 1905 Albert Einstein explicou de maneira satisfatória esse efeito considerando a teoria quântica de Planck, onde partículas e campos eletromagnéticos oscilantes possuem energia discretizada, ou seja, só podem ter energia igual a um múltiplo inteiro da energia quântica  $h\nu$  [25].

No processo fotoelétrico parte da energia é utilizada para vencer a atração coulombiana do elétron com o núcleo e a outra parte é transformado em energia cinética do elétron ( $E_c$ ) e do átomo ( $E_{catomo}$ ), porém como a inércia do átomo é bem maior do que a do elétron, podemos então, desprezar a energia cinética do átomo na conservação da energia. Então algebricamente a energia da radiação incidente é dada por:

$$h\nu = \phi + E_c, \quad (2.9)$$

onde  $\phi = h\nu_0$  é a função trabalho, ou energia mínima exigida para remover um elétron de sua ligação atômica. Quando esse elétron é removido o átomo se torna um íon, ou seja, ele está excitado e para se estabilizar poderá emitir raios X característicos ou elétrons Auger.

A estimativa da quantidade da radiação incidente que é absorvida ao atravessar um material por efeito fotoelétrico é dada pela seção de *choque fotoelétrico* ( $\tau$ ), sendo essa seção de choque definida pela contribuição de cada nível eletrônico (figura 2.5.1) [26]:

$$\tau = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \dots \quad (2.10)$$

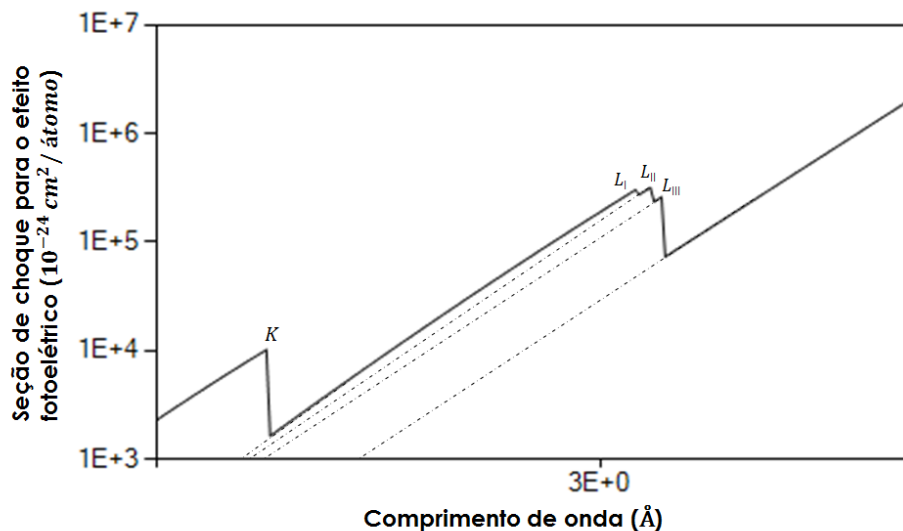


Figura 2.5.1 – Esquema da aresta de absorção fotoelétrica do ródio (dados extraídos de [28]).

Observa-se, também pela figura 2.5.1 que a soma das áreas correspondentes a cada nível eletrônico é a seção de choque total.

A relação da seção de choque  $\tau$  e o número atômico é dada pela equação 2.11, para fótons com energia de até aproximadamente  $100 \text{ keV}$  [27]:

$$\tau \propto \frac{Z^4}{(h\nu)^3}. \quad (2.11)$$

## 2.5.2 Espalhamento Rayleigh

Se um fóton incidente possuir energia baixa e colidir com um elétron que estiver ligado fortemente ao núcleo do alvo, a probabilidade de ocorrência de ejeção desse elétron é minimizada. Nesse caso, considera-se uma colisão entre o fóton e o átomo como um todo, em que não há transferência de energia entre ambos, mas leva em conta o recuo do átomo na colisão, preservando a conservação do momento no processo. Nesse caso, ocorre interação do fóton com o átomo, ocorrendo absorção desse fóton pelo átomo, e em seguida ocorre a reemissão em outra direção com a mesma frequência [29]. Esse espalhamento onde não ocorre transferência de energia chama-se “espalhamento Rayleigh”.

De acordo com Okuno e Yoshimura [29], modelos atuais aceitos para o espalhamento coerente utilizam as funções de onda dos átomos obtidas pelo método de Hartree-Fock, adaptadas com expressões relativísticas para o elétron envolvido.

A probabilidade de ocorrência do espalhamento Rayleigh é calculada através da correção da seção de choque diferencial de Thomson para elétron livre, conhecida como fator de forma atômico  $F(q, Z)$  [7]:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R = \left( \frac{d\sigma_e}{d\Omega} \right)_T F^2(q, Z). \quad (2.12)$$

onde a seção de choque diferencial de Thomson para elétron livre é:

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega}_T = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.13)$$

A função  $F(q, Z)$  pode ser calculada através da densidade de carga total do átomo  $\rho(q, Z)$ , onde  $q$  é definido como momento transferido para o átomo  $\left( q = \frac{\sin \theta/2}{\lambda} \right)$  e  $Z$  é o número atômico. Esta função descreve o estado real dos elétrons considerando que o elétron está ligado [30].

A figura 2.5.2 mostra o comportamento do fator de forma para o carbono e para o ródio. Observa-se que para baixos valores de momento transferido  $q$ , isto é, para  $q \rightarrow 0$ ,  $F(q, Z) \rightarrow Z$  e para altos valores de  $q$ ,  $F(q, Z) \rightarrow 0$ .

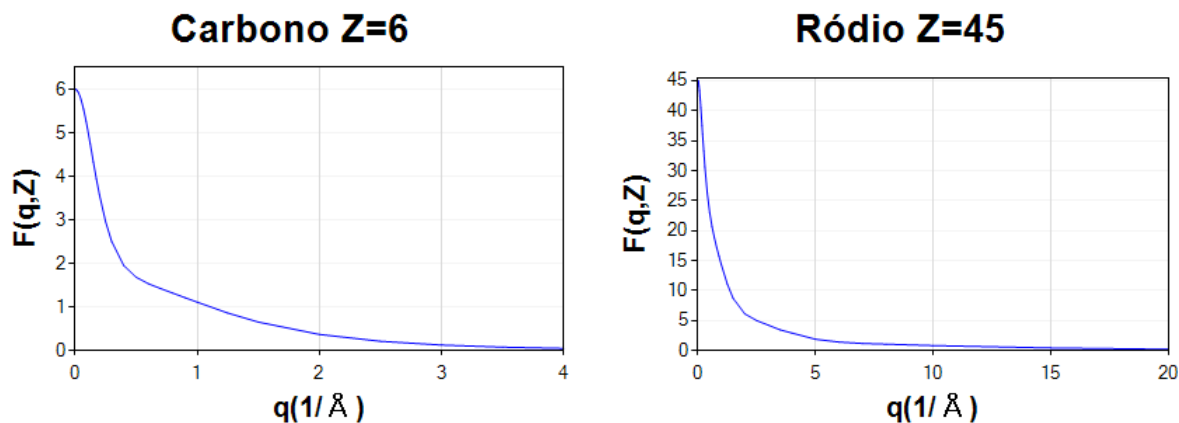


Figura 2.5.2 – Fator de forma  $F(q, Z)$  para o carbono e para o ródio (dados extraídos de [31]).

A figura 2.5.3 mostra a seção de Choque ( $\sigma_{coe}$ ) para o espalhamento Rayleigh para alguns elementos químicos.

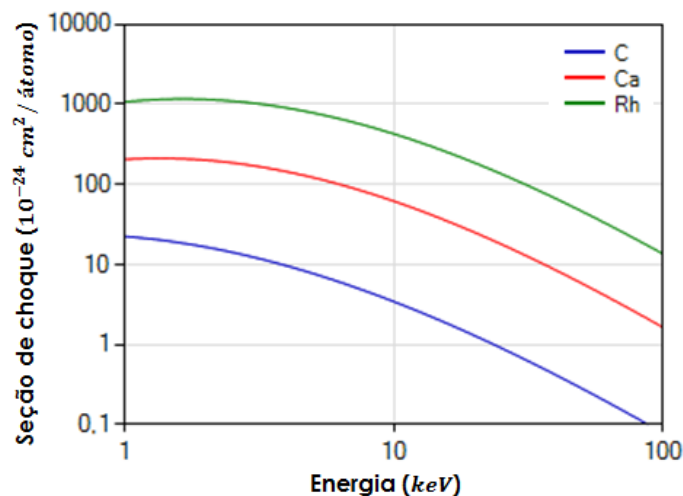


Figura 2.5.3 – Seção de choque para espalhamento coerente para alguns átomos (base de dados [28]).

Analisando uma figura como essa, Okuno e Yoshimura [29] concluíram que a o ângulo desse tipo de espalhamento depende do número atômico do átomo ( $Z$ ) e da energia do fóton:

$$\sigma_{coe} \propto (Z/h\nu)^2. \quad (2.14)$$

Ao analisar também, a figura 2.5.3 observa-se que para baixas energias e/ou para elementos com número atômico grande a probabilidade de espalhamento Rayleigh é maior.

### 2.5.3 Espalhamento Compton

Um feixe de raios X com certa energia ao incidir sobre um material faz emanar do material raios X com energias mais baixas e em direções diversas. Em 1923, A. H. Compton percebeu ao medir as intensidades de raios X, em função do comprimento de onda após a incidência de raios X monocromáticos em um alvo de grafite, picos de intensidades elevadas em dois comprimentos de ondas, sendo um comprimento igual ao incidente e o outro um pouco maior. Essa variação de comprimento ficou conhecida como deslocamento Compton ( $\Delta\lambda$ ) [25].

$$\lambda' = \lambda + \Delta\lambda. \quad (2.15)$$

A figura 2.5.4 ilustra um fóton incidindo em um elétron e o fóton espalhado. Na incidência ocorre transferência de energia suficiente para ejetar um elétron com energia cinética  $E_c$  e momento  $\mathbf{p}$ .

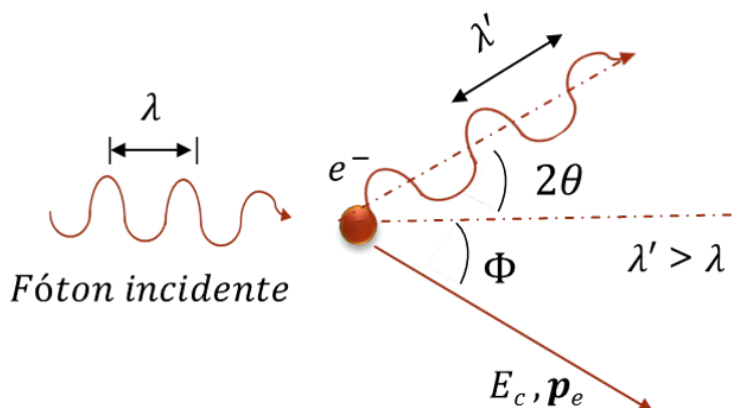


Figura 2.5.4 – Ilustração do espalhamento Compton.

O feixe detectado por Compton com comprimento maior entra em conflito se o feixe incidente for encarado como onda eletromagnética clássica, que considera que o campo elétrico oscilante com uma certa frequência faz com que elétrons livres do átomo oscilem com mesma frequência e em seguida irradie ondas com essa frequência, deste modo possuindo o mesmo comprimento de onda  $\lambda$  da onda incidente [25].

Para resolver esse problema Compton postulou que a radiação incidente era um conjunto de fótons com energia  $E = h\nu$ , depois da colisão essa radiação é espalhada em dois fótons, uma com energia igual a radiação incidente e o outro com energia menor [25]. Na colisão, uma fração da energia do fóton é transferido para o elétron, então no final desse processo o fóton deverá ter uma energia menor, conseqüentemente, de acordo com a equação 2.1 possuirá um comprimento de onda maior. Compton ainda observou que a mudança do comprimento de onda do fóton dependia exclusivamente do ângulo de espalhamento, de acordo com a equação 2.16:

$$\lambda' - \lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2(2\theta/2). \quad (2.16)$$

Através dessas conclusões o espalhamento modificado ou incoerente recebeu o nome de “espalhamento Compton”.

Podemos determinar a energia, em keV, do fóton espalhado aplicando a equação 2.1 na equação 2.16, resultando em:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{mc^2} \sin^2(2\theta/2)}. \quad (2.17)$$

Então Compton, para explicar o aumento do comprimento de onda, definiu que se tratava de uma colisão do fóton e um elétron livre, além de tratar o problema considerando o elétron em repouso. Sabemos que o elétron está em constante movimento, mas supô-lo em repouso é válido, pois a energia cinética transferida para ele na colisão é bem maior do que a energia de ligação, pois ele está fracamente ligado ao núcleo.

### 2.5.3.1 Distribuição Angular dos Fótons Espalhados

A distribuição angular para o espalhamento Compton  $(d\sigma/d\Omega)_C$  é calculada através do produto da seção de choque diferencial de Klein-Nishina, que representa a possibilidade de determinar o espalhamento do fóton por um elétron livre e em repouso em um determinado ângulo de espalhamento, e a função de espalhamento incoerente  $S(x, Z)$ , que descreve o estado real do elétron ao levar em conta que ele está ligado a um átomo específico e que não está em repouso [7].

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_C = S(q, Z) \left(\frac{d\sigma_e}{d\Omega}\right)_{KN}. \quad (2.18)$$

As seções de choque diferencial de Klein-Nishina foram determinadas em 1928, quando Osmar Benjamim Klein e Yoshio Nishina aplicaram a teoria quântica relativística de Dirac (1927) nesse tipo de espalhamento, considerando a mesma hipótese de Compton (inicialmente o elétron livre e em repouso). O modelo anterior proposto por J.J. Thomson, chamado de espalhamento clássico, não explicava o aumento do comprimento de onda, identificado por Compton, após a incidência de raios X [29].

Atualmente para calcular a seção de choque diferencial para o espalhamento Compton é preciso levar em conta o fator de correção  $S(q, Z)$  (veja a figura 2.5.5) nas expressões de Klein-Nishina (eq. 2.18)

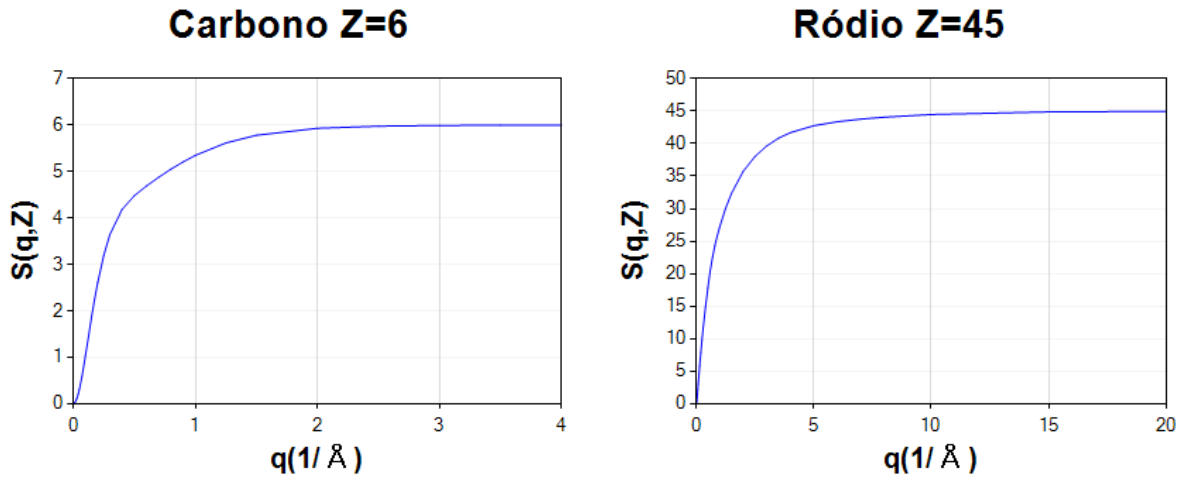


Figura 2.5.5 – Fator de espalhamento incoerente  $S(q, Z)$  para o carbono e para o rádio (dados extraídos de [31]).

Observa-se nesta figura que para altos valores de momento transferido  $q$ , isto é,  $q \rightarrow \infty$ , o fóton possui energia alta o suficiente para arrancar qualquer um dos elétrons ligados. Nesse caso a probabilidade do fóton interagir com o átomo será proporcional ao número de elétrons  $Z$ , ou seja,  $S(q, Z) \rightarrow Z$ . Por exemplo, para valor muito baixo de  $q$  o fóton incidente poderá estar com baixa energia e/ou pequeno ângulo de espalhamento, o que pode acarretar a diminuição da interação da radiação por espalhamento Compton, isto é, quando  $q \rightarrow 0$ ,  $S(q, Z) \rightarrow 0$ .

### 2.5.3.2 Relação entre o Momento do Elétron e o perfil Compton

As considerações descritas até agora não levam em conta o movimento do elétron no espalhamento Compton, porém, apesar de ser uma boa aproximação, necessita-se considerar o seu movimento para descrever o fenômeno o mais real possível. Considerar o movimento do elétron

durante a interação entre o fóton e o elétron (figura 2.5.6), o feixe espalhado incoerentemente terá um aumento da largura do pico devido ao efeito alargamento Doppler. A ampliação da linha espectral, ou seja, a forma do pico do espectro do espalhamento Compton, considerando o elétron em movimento, chamamos de perfil Compton. Esse perfil fornece informações sobre a distribuição do momento do elétron espalhado [12].

Considerando que o elétron tem momento inicial pode-se observar diferentes energias dos fótons espalhados mesmo colocando um detector fixo em um ângulo  $2\theta$ , diferentemente se considerarmos o elétron em repouso, em que a energia final do fóton espalhado é a mesma se deixar fixos o ângulo e a energia do fóton incidente. A figura 2.5.6 ilustra o processo antes e depois da colisão entre o fóton e um elétron que está ligado ao núcleo.

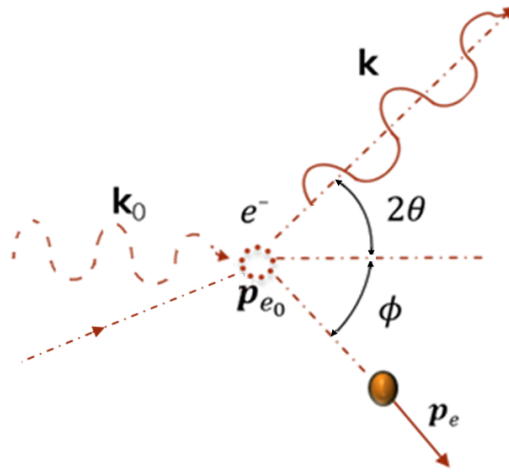


Figura 2.5.6 – Interação fóton-elétron no espalhamento Compton.

Para a determinação do momento do elétron, utiliza-se como base o princípio da conservação da energia (equação 2.20) e do momento (equação 2.19).

$$\hbar \mathbf{k}_0 + \mathbf{p}_{e0} = \hbar \mathbf{k} + \mathbf{p}_e, \quad (2.19)$$

$$E_0 + E_{e0} = E + E_e, \quad (2.20)$$

nas quais o fóton incidente e o elétron, antes da colisão, são caracterizados pelos seus momentos  $\hbar \mathbf{k}_0$  e  $\mathbf{p}_{e0}$ , respectivamente, e a energia inicial do elétron é dada pela energia relativística total  $E_{e0}^2 = m_0^2 c^4 + p_{e0}^2 c^2$ . Após a ocorrência da colisão o elétron é caracterizado pelo momento  $\mathbf{p}_e$  e energia  $E_e^2 = m_0^2 c^4 + p_e^2 c^2$  e o fóton espalhado, por sua vez, terá momento  $\mathbf{k}$  na direção em que se queira medi-lo, formando um ângulo de  $2\theta$  em relação à direção do fóton incidente. O

vetor do momento transferido é definido como  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ , onde seu módulo é definido pela expressão  $|\mathbf{q}| = \sqrt{k_0^2 + k^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_0}$  e sua direção é convencionalmente escolhido na direção  $z$  do sistema de coordenadas cartesianas. Esse vetor está representado graficamente na figura 2.5.7.

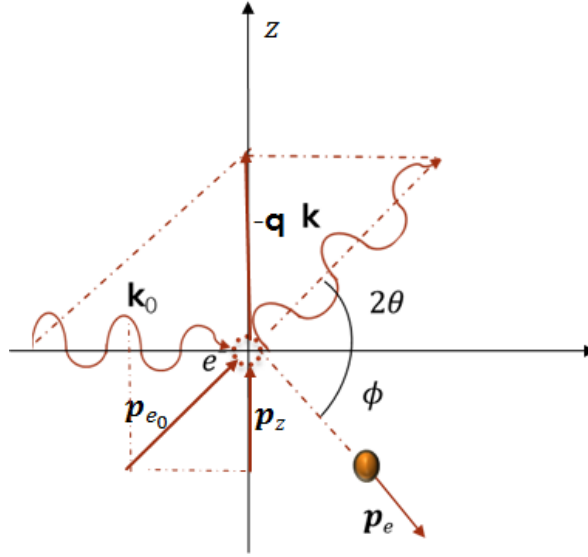


Figura 2.5.7 – Diagrama da interação fóton-elétron (espalhamento Compton).

A expressão da energia do fóton espalhado (equação 2.17) sofre alteração ao considerar o momento inicial do elétron. Essa nova expressão, levando em consideração esse fato, pode ser determinada resolvendo o sistema de equações (eq. 2.19 e eq. 2.20). A equação a seguir mostra essa nova expressão para a energia:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{mc^2} \sin^2(2\theta/2)} - \frac{(\hbar \mathbf{q} \cdot \mathbf{p})/m_0}{1 + \frac{2E_0}{mc^2} \sin^2(2\theta/2)}. \quad (2.21)$$

O segundo termo depende da projeção do momento inicial do elétron e do vetor de espalhamento  $\mathbf{q}$ . A projeção do momento inicial  $\mathbf{p}$  na direção do vetor de espalhamento  $\mathbf{q} = -(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$  está ilustrada na figura 2.5.7 e está definida como  $p_z$  e é dado por:

$$p_z = -\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}. \quad (2.22)$$

Aplicando-se a equação 2.22 na equação 2.21, encontra-se a expressão abaixo:

$$\frac{p_z}{m_0 c} \approx \frac{E - E_0 + \frac{2EE_0}{m_0 c^2} \sin^2(2\theta/2)}{\sqrt{E_0^2 + E^2 - 2EE_0 \cos 2\theta}} \quad (2.23)$$

Para um elétron em um estado  $\psi(\mathbf{r})$ , têm-se uma distribuição de momentos  $n(\mathbf{p})$ , onde  $n(\mathbf{p}) \equiv |\psi(\mathbf{r})|^2$  [13].



Com a contribuição do perfil Compton, se chega à expressão da seção de choque diferencial dupla, segundo Cooper [32]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dE} = \left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right)^2 \left(\frac{m_0}{2\hbar K}\right) \left(\frac{E_0}{E}\right) \left[1 + \cos^2 2\theta + \frac{E_0 - E}{m_0 c^2}(1 - \cos 2\theta)\right] J(p_z). \quad (2.24)$$

A função  $J(p_z)$  é o perfil Compton, definido como:

$$J(p_z) = \int \int n(\mathbf{p}) dp_x dp_y. \quad (2.25)$$

O perfil Compton  $J(p_z)$  pode ser interpretado como a projeção da densidade de momento  $n(p)$  ao longo do vetor de espalhamento  $\mathbf{q}$ , definido no sistema cartesiano na direção de  $z$  [14].

Se o sistema analisado for isotrópico, a expressão do perfil Compton é comumente reescrita em termos de distribuição do momento radial  $I(p) = 4\pi p^2 n(p)$ , assim [13]:

$$J(p_z) = \frac{1}{2} \int_{|p_z|}^{\infty} \frac{1}{p} I(p) dp, \quad (2.26)$$

sendo  $n(p)$  e  $I(p)$  são distribuições de probabilidade e o perfil Compton normalizado indica o número de elétrons [12]:

$$J(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} p_z dp_z = Z, \quad (2.27)$$

em que  $Z$  é o número de elétrons.

Podemos obter  $J(p_z)$  através da contribuição de cada elétron presente em cada nível eletrônico, conforme [13]:

$$J(p_z) = \sum_i Z_i J_i(p_z), \quad (2.28)$$

em que  $Z_i$  indica o número de elétrons na  $i$ -ésima camada e  $J_i(p_z)$  é o perfil Compton de um elétron nessa camada.

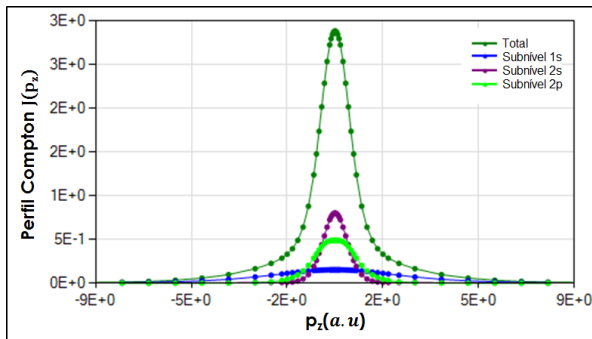


Figura 2.5.8 – Distribuição do número de elétrons para o Perfil Compton do Carbono (dados de [28]).

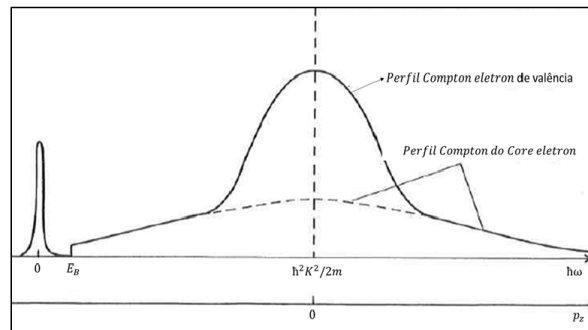


Figura 2.5.9 – Perfil Compton juntamente com a linha de Rayleigh (adaptado de [14]).

Pode-se observar a contribuição do número de elétrons no perfil na figura 2.5.8 em que o perfil total do carbono é dado pelo dobro pico do subnível 1s, por causa da presença de dois elétrons na camada  $K$  mais o dobro do subnível 2s e subnível 2p, por ter dois elétrons nesses subníveis da camada  $L$ . A figura 2.5.9 exhibe um esquema da forma do perfil Compton em relação à perda de energia  $\hbar\omega$  e ao momento do elétron projetado  $p_z$ . A figura 2.5.10 mostra o perfil teórico dos elementos carbono, cálcio e ródio.

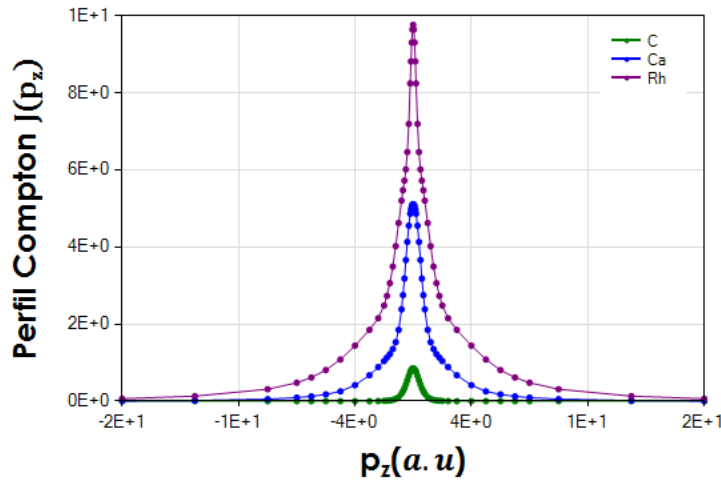


Figura 2.5.10 – Perfil Compton do carbono, ródio e cálcio (dados extraídos de [28]).

#### 2.5.4 Fator de Forma Atômico $F(q, Z)$ e a Função de Espalhamento Incoerente $S(q, Z)$

O fator de forma atômico  $F(q, Z)$  carrega informações químico estruturais dos cristais. Essas informações são observadas, por exemplo quando um átomo, presente no cristal é bombardeado por raios X e o espalha com a mesma energia. A eficiência desse espalhamento depende do número de seus elétrons, além da sua distribuição espacial e consequentemente do ângulo de espalhamento em que se queira observar.  $F(q, Z)$  é definido por [31] como:

$$F(\mathbf{q}, Z) = \sum_{n=1}^Z \langle \Psi_0 | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) | \Psi_0 \rangle, \quad (2.29)$$

onde  $\Psi_0$  é função de onda do estado fundamental do átomo, o vetor  $\mathbf{q}$  é o momento transferido cuja magnitude é  $q = \sin(2\theta/2)/\lambda$  e o vetor  $\mathbf{r}_n$  é o raio do núcleo para o  $n$ -ésimo elétron. A

equação 2.29 pode ser reescrita em forma de integral [31]:

$$F(\mathbf{q}, Z) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.30)$$

em que  $\rho(\mathbf{r})$ , é a densidade total de elétrons em  $\mathbf{r}$ .

Se considerarmos a dimensão de um átomo como puntiforme, o seu fator de espalhamento seria igual ao número de elétrons existentes nesse átomo. Na verdade, só para valores de  $\theta \approx 0$ , o fator de espalhamento coincidiria com o número de elétrons. Para um átomo com simetria esférica, as integrações angulares na equação 2.30 podem ser feitas, resultando em:

$$F(\mathbf{q}, Z) = 4\pi \int \rho(r) \frac{\sin(qr)}{q} r^2 dr, \quad (2.31)$$

A função de espalhamento incoerente  $S(q, Z)$  é definida como uma generalização do fator de forma atômico que inclui os estados excitados.  $S(q, Z)$  é definida como [31]:

$$S(\mathbf{q}, Z) = \sum_{m=1}^Z \sum_{n=1}^Z \langle \Psi_0 | \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] | \Psi_0 \rangle - | \langle \Psi_0 | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) | \Psi_0 \rangle |^2, \quad (2.32)$$

onde o segundo termo da equação 2.32, dentro do módulo, pode ser comparada com a equação 2.29, então substituindo a equação 2.29 na equação 2.32, temos:

$$S(\mathbf{q}, Z) = \sum_{m=1}^Z \sum_{n=1}^Z \langle \Psi_0 | \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] | \Psi_0 \rangle - |F(\mathbf{q}, Z)|^2. \quad (2.33)$$

Existe alguns modelos teóricos para determinar tanto  $F$  como  $S$ , e um deles foi definido para o átomo de hidrogênio ou para um átomo com um elétron. Com esse modelo se obtém uma relação direta entre os fatores de espalhamento incoerente  $S(\mathbf{q}, Z)$  e o de forma  $F(\mathbf{q}, Z)$ , sendo o primeiro termo da equação 2.33 é igual a um, de acordo com Hubbel et al. [31], onde temos que:

$$S(\mathbf{q}, H) = 1 - |F(\mathbf{q}, H)|^2. \quad (2.34)$$

## 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para uma possível caracterização de elementos leves através do estudo da radiação espalhada em um espectro de fluorescência de raios X de amostras coletadas em poços de petróleo.

A seguir serão explicadas as etapas do desenvolvimento deste trabalho iniciando-se com informações das amostras analisadas, bem como, as condições experimentais para poder extrair informações dos picos de espalhamento de cada amostra em função da concentração.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Amostras Monitoras

Amostras padrão geralmente possuem elevado grau de pureza. Então utilizou-se neste trabalho três amostras desse tipo, com a finalidade de observar o comportamento do perfil dos espectros dessas amostras gerados em um XRF em função da variação da tensão para poder comparar com o comportamento dos perfis simulados dessas amostras. A figura 3.1.1 mostra a imagem dessas três amostras: uma de carbono, de alumínio e outra de cobre.



Figura 3.1.1 – Amostras padrão de carbono, alumínio e cobre

Também utilizou-se a amostra de carbono para observar a influência do ângulo de divergência de um colimador em um espectro de fluorescência de raios X.

Essas amostras fazem parte de um conjunto de amostras utilizadas para calibrar o espectrômetro de FRX modelo S4 PIONNER da Bruker-AXS.

### 3.1.2 Coques de Petróleo

As amostras de coque de petróleos analisadas neste trabalho (figura 3.1.2) foram fornecidas pela Petrobras na unidade de operação Sergipe-Alagoas e foram identificadas como R-35740, R-35741 e R-35520. Essas amostras foram acomodadas em frascos de vidro hermeticamente fechados e foram conduzidas ao laboratório do departamento de Física da UFS, sendo mantidas a temperatura ambiente.



Figura 3.1.2 – Coque de petróleos analisados

Coques de petróleo são resíduos com alto teor de carbono, com estrutura basicamente amorfa, porém, são considerados resíduos, na realidade, impróprio para o meio ambiente, além do mais, possui baixo valor comercial. No entanto, esses coques são aproveitados como combustível nas próprias refinarias [33].

### 3.1.3 Óleos Brutos de Petróleo

Utilizou-se óleos brutos de petróleo (figura 3.1.3) com a finalidade de ter um espaço amostral maior e diversificado para o estudo da radiação espalhada utilizada neste trabalho.

Para realização deste trabalho, o grupo de pesquisa em petróleo e energia da biomassa (PEB) do departamento de química da UFS forneceu sete amostras para que pudesse ser feita análises de fluorescência de raios X e aplicação do método de caracterização deste trabalho.

Os óleos brutos foram fornecidos pela Petrobras ao PEB, e são relativos às estações Mercês e Jericó do campo de Carmópolis no estado de Sergipe. Várias técnicas de caracterização analíticas como: CHN, IV (Infravermelho), EDX (Espectrometria de Fluorescência de raios X por

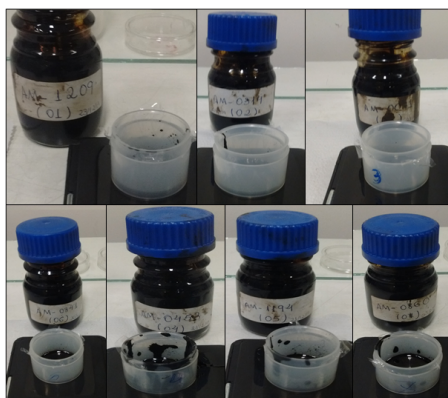


Figura 3.1.3 – Óleos brutos analisados

Energia Dispersiva), TG (Termogravimetria), GC-FID (Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama) e Reômetro foram aplicadas nessas amostras anteriormente [34]. Então, ao final da análise desses óleos, serão comparados os dados de uma das tabelas da dissertação de Shayane [34] (tabela 3.1.1) referente ao uso da técnica de caracterização elementar de CHN, onde mostra o teor de carbono nos sete óleos, com a razão dos espalhamentos obtidos no FRX.

A busca por um meio alternativo para determinar o teor de carbono vem do fato que grande parte das técnicas tradicionais que determinam o carbono são destrutivas, porém o uso da técnica de fluorescência de raios X não é destrutiva, ou seja, não se perde a amostra.

Tabela 3.1.1 – Dados da análise elementar dos óleos brutos realizados por Shayane [34].

<i>Amostras</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
AM1209(01)	87,59	13,84	0,65
AM0314(02)	85,41	13,56	0,52
AM0071(03)	88,24	13,3	0,66
AM0453(04)	82,28	13,45	0,62
AM1194(05)	85,43	13,3	0,61
AM0841(06)	87,04	12,84	0,63
AM0860(07)	85,94	13,24	0,65

## 3.2 Arranjo Experimental

### 3.2.1 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

As medidas de fluorescência de raios X foram realizadas no laboratório do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (DFI-UFS). O equipamento utilizado foi o da Bruker-AXS modelo S4-PIONNER (Figura 3.2.1).



Figura 3.2.1 – S4-PIONNER [22].

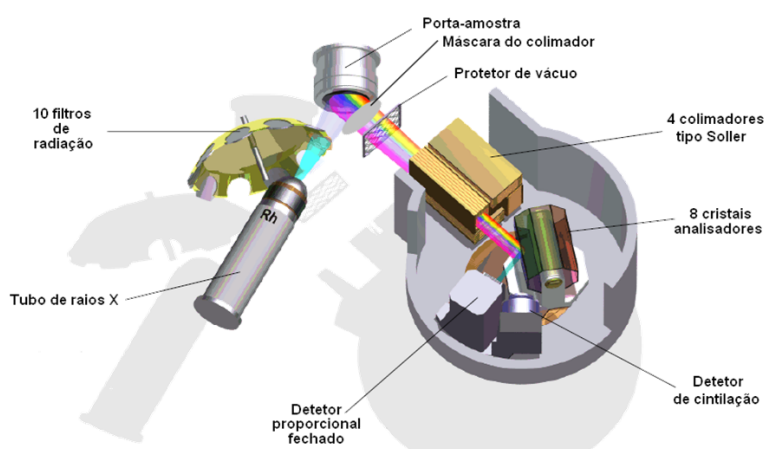


Figura 3.2.2 – Equipamento internamente [22].

A geometria interna do equipamento está esquematizada na figura 3.2.2, sendo que da máscara até os detectores é o espectrômetro do equipamento. A radiação que sai do tubo é fixa a um ângulo de  $63^\circ$ , com energia de até  $60 \text{ keV}$ , em seguida a radiação é espalhada pela amostra com ângulo fixo de  $45^\circ$ . Sabendo-se que os raios X são espalhados em todas as direções, essa radiação interage com todo o sistema e por isso utiliza-se a máscara para eliminar a radiação que são espalhadas em direções não desejadas. Por exemplo, a interação com o porta-amostras, e em seguida o feixe é colimado para ter uma probabilidade máxima de feixes paralelos que chegam ao cristal monocromador e em seguida é defletida em direção ao detector.

O S4-PIONNER do DFI-UFS possui um tubo de raios X do tipo “End-Windows” (figura 2.3.5) com alvo de ródio ( $K_{\alpha} = 20,22 \text{ keV}$  e  $K_{\beta} = 22,70 \text{ keV}$ ). Possui sistema de oito filtros, colimadores em duas posições de divergência ( $0,23^{\circ}$  e  $0,46^{\circ}$ ), máscara de  $34 \text{ mm}$  e quatro cristais monocromadores para fragmentação das linhas fluorescentes (LiF200, PET, XS-55 e Ge). Informações a mais sobre esses cristais está descrito na tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1 – Informações sobre os cristais analisadores disponíveis [22].

CRISTAL	$2d(\text{nm})$	OBSERVAÇÕES
LiF200	0,4026	Alta sensibilidade, boa resolução
Ge110	0,6532	Ausências de reflexões de 2° ordem, recomendado para o fósforo (P)
PET002	0,8752	Recomendado para elementos leves (até $Z=13$ )
XS-55	5,500	Recomendado para sódio(Na), flúor (F) e oxigênio(O)

O sistema de detecção consiste de dois detectores, um do tipo cintilador de iodeto de sódio (NaI(Tl)), dopado com tálio para melhorar a eficiência, e o outro do tipo proporcional a gás (gás de arraste P10). O detector proporcional é uma “caixa” com uma janela que permite que os raios X atravesse e excite o gás de arraste, no caso o argônio, e faz emitir um elétron e esse elétron é atraído para o filamento que está dentro do detector e está com potencial positivo em relação a carcaça. O elétron atraído passa a fazer parte da corrente e o detector cintilador emite luz ultravioleta e através de uma fotomultiplicadora é convertida em corrente.

## 3.2.2 Fluorescência de Raios X

### 3.2.2.1 Amostras Monitoras

Ao realizar uma análise do perfil de espalhamento de uma amostra com uma determinada composição química através de simulações computacionais necessita-se aplicá-lo inicialmente em amostras com composição conhecida e bastante pura para poder fazer primeiras comparações entre as medidas simuladas e experimentais. Sendo que, obtendo-se resultados próximos do esperado indicará que o método simulado estará convergindo ao real, portanto, poderá ser aplicada em amostras que possuem a mesma composição ou próxima da composição testada. Com isso, realizou-se inicialmente medidas com as amostras monitoras.



Para as medidas que mostram o comportamento do espectro de fluorescência de raios X em função da tensão aplicada foram realizadas variando-se manualmente a tensão para cada amostra monitoras, começando da tensão de 40 a 60  $kV$ , utilizando-se o software SPECTRAplus do FRX. A figura 3.2.3 mostra a interface onde se pode variar alguns parâmetros manualmente.

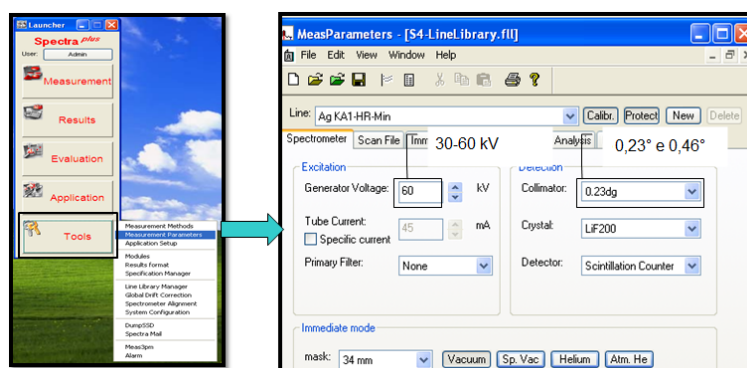


Figura 3.2.3 – Interface “MeansParameters”.

Um espectro de fluorescência de raios X, teoricamente, deveria ter picos  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  finos, por exemplo, a largura em média de  $K_{\alpha 1}$  é aproximadamente 0,007  $keV$  é praticamente uma linha, mas ao ser analisado na prática o espectro possui picos largos e um dos motivos do aumento da largura se deve à convolução pela fenda. A figura 3.2.4 mostra as mudanças que ocorrem na largura e na intensidade dos picos em um espectro de fluorescência de raios X, ocasionados somente pela mudança de um colimador por outro que possui espaçamento diferente entre fendas.

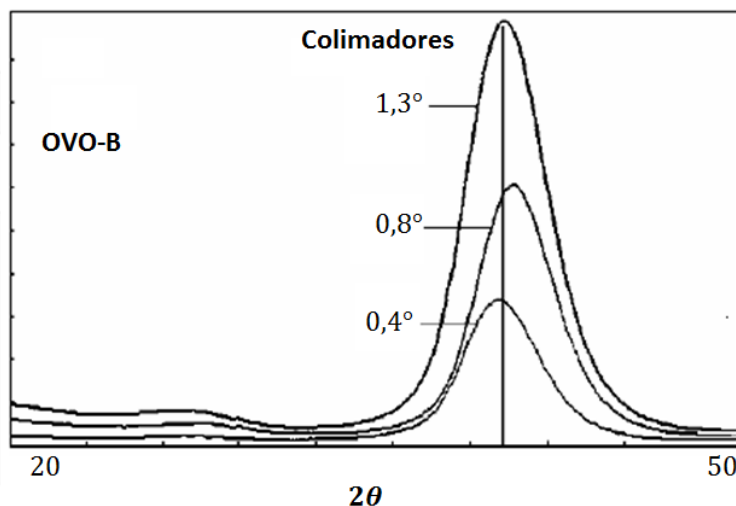


Figura 3.2.4 – Comportamento do espectro de fluorescência através da mudança do colimador por outro com espaçamento diferente da fenda (adaptado [22]).

Para mostrar a influência do ângulo de divergência de um colimador na largura do pico no espectro experimental de fluorescência, também se variou manualmente o ângulo de divergência na fenda utilizando-se o software SPECTRAplus do próprio sistema do equipamento S4-PIONNER mantendo-se a mesma geometria.

### 3.2.2.2 Coques

Para a realização das medidas no espectrômetro de fluorescência de raios X foram preparadas diversas diluições com diferentes massas do coque para que pudesse ser observado o comportamento da razão dos picos Rayleigh/Compton conforme o aumento da concentração de cada coque e também tentar observar o mesmo comportamento dos espectros simulados pelo software IILCOMPTON (seção 3.3).

Foram divididos cada coque com as seguintes quantidades de massa 0, 0,1 g, 0,15 g, 0,25 g, 0,35 g, 0,40 g e 0,5 g. Em cada quantidade separada de coque foi adicionado ácido bórico até cada uma possuir 0,5 g no total, mas antes da realização das misturas essas amostras foram maceradas com um almofariz com pistilo, em seguida foi utilizada uma peneira de 75  $\mu m$ . Após toda a preparação, cada amostra foi colocada em um porta-amostra específico para análise de pó no equipamento de fluorescência de raios X.

### 3.2.2.3 Óleos brutos

Para a medida no equipamento de FRX, foram retirados três gramas de cada um dos setes óleos e foram colocados em um porta-amostra específico para análises com materiais no estado líquido, com o intuito de caracterizá-los de maneira tradicional e através da relação entre os picos Compton e Rayleigh compará-los entre si e possivelmente extrair alguma informação sobre o teor de elementos leves nesses óleos. Além do mais, também observar o comportamento dos espectros simulados pelo software IILCOMPTON com o experimental gerado no FRX.

### Parâmetros das medidas

Tanto para as medidas dos coques quanto para os óleos, foram tratados com o software SPECTRAplus do próprio equipamento, onde se utilizou o método de fábrica MultiRes-He34, pois é recomendado para análises em pó e em líquidos pois usa-se o hélio em baixa pressão; as

medidas foram feitas em óxidos; preparação prolene 4  $\mu m$ , pois usa-se um porta-amostra com filme de prolene com espessura de 4  $\mu m$ ; tipo de análise foi pó, para os coques, e líquido para os óleos.

### 3.2.3 Análise Elementar de C, H e N via equipamento da empresa LECO

A técnica análise elementar-CHN pode ser utilizada para a determinação de nitrogênio, carbono/nitrogênio e carbono/hidrogênio / nitrogênio em matrizes orgânicas. Essa técnica foi aplicada aos coques. As análises foram realizadas pelo grupo de pesquisa PEB<sup>1</sup> em um equipamento chamado de CHN628 da empresa LECO.

Os resultados foram tratados com o software versão CHN628 do próprio equipamento. Os parâmetros empregados foram: o equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura do forno a 950 °C e temperatura do pós-combustão a 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com o padrão EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) utilizando a faixa de massa entre 10 – 200 mg. O padrão e as amostras foram analisados utilizando 100 mg para amostras orgânicas e 200 mg para amostras inorgânicas em uma folha de estanho.

A análise dos óleos brutos por essa técnica, segundo Shayane [34], foram realizadas nessas mesmas condições.

A finalidade do uso dessa técnica para os coques e uso dos dados da tabela 3.1.1 para os óleos referentes também a essa técnica é de alguma maneira um parâmetro de validação dos resultados obtidos pelo uso da relação entre os perfis de espalhamento coerente e incoerente extraídas por um equipamento de fluorescência de raios X, já que a técnica de análise elementar-CHN é própria para determinar carbono.

---

<sup>1</sup> Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa da UFS

### 3.3 Pacote de Rotinas do Software IILCOMPTON (em desenvolvimento)

Ao se realizar medidas de fluorescência de raios X, observa-se no espectro experimental a sobreposição das curvas do espalhamento coerente e incoerente, por isso, ao desenvolver um programa que gera um espectro teórico é necessário fazer ajuste de curvas para ambos espalhamentos e para o background. Então, ao extrair os dados é necessário realizar alguns ajustes a partir da composição escolhida até que o perfil do espectro teórico se aproxime do perfil experimental, pois como simulações referem-se a tratamentos teóricos, considera-se sempre em condições ideais.

Para realizar essas simulações necessitou-se desenvolver um programa computacional, cuja base algorítmica se encontra no pacote IIL de rotinas de raios X desenvolvidas por [9]. Esse software possui um banco de dados baseado na literatura, como por exemplo, do sítio eletrônico da “*European Synchrotron Radiation Facility*” (ESRF) [28], alguns dados de [35] (larguras das arestas de absorção, coeficientes de Cost-Kronig), do “*National Institute of Standards and Technology*” (NIST<sup>2</sup>) (linhas características) e uma base de cálculos interno, onde parte das equações utilizadas são mostradas na seção 3.3.1

O software IILCOMPTON estima perfis de espalhamento em função da energia ou em comprimento de onda, gera espectros de acordo com a composição de interesse, entre outras funções presentes em análises de fluorescência de raios X. Esse software contém dados dos elementos químicos, desde as minimamente necessárias tais, como número atômico (Z), massa atômica (A), densidade, configuração eletrônica, etc. Até aquelas de maior especificidade, como: coeficientes de absorção mássica, coeficientes de atenuação fotoelétrica, coeficientes de espalhamento Compton, coeficientes de espalhamento Rayleigh, coeficientes de atenuação fotoelétrica individualizadas por subnível eletrônico, rendimentos fluorescentes para os subníveis K, L1, L2, L3, M1, M2, M3, M4, M5 etc, saltos de absorção para os mesmos subníveis mencionados, assim como os respectivos perfis Compton (dados de [28]). Nesse software seleciona-se dados que permitem a elaboração de curvas para perfis de tubos de raios X, especificamente tubo de ródio (usado nesse trabalho) para tensões de 40V a 60V. Juntamente um amplo conjunto de roti-

<sup>2</sup> <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html>> acessado em 10/02/17

nas para representação, interpolação, integração e convolução estão presentes. Além disso, toda uma classe de rotinas de ajuste não linear via Levenberg-Marquardt estão presentes, embora não puderam ser utilizadas ainda devido à necessidade de otimização dos códigos de geração das curvas de espalhamento teóricas. Resumidamente, o software nesse momento permite que o usuário escolha uma determinada composição química e construa diretamente as respectivas curvas de espalhamento para a faixa angular ou de comprimento ou de energia de interesse (vide figuras comparativas na seção Resultados e Discussões).

### 3.3.1 Modelo Teórico

Neste tópico será abordado a base de cálculos que foram utilizados no desenvolvimento do software IILCOMPTON com a finalidade de modelar os perfis de espalhamento de fluorescência de raios X de uma certa composição química, através da intensidade dos fótons espalhados (altura dos picos). A figura 3.3.1 ilustra um exemplo do uso dos dados gerados pelo software IILCOMPTON para os espalhamentos coerente e incoerente do carbono, alumínio e cobre.

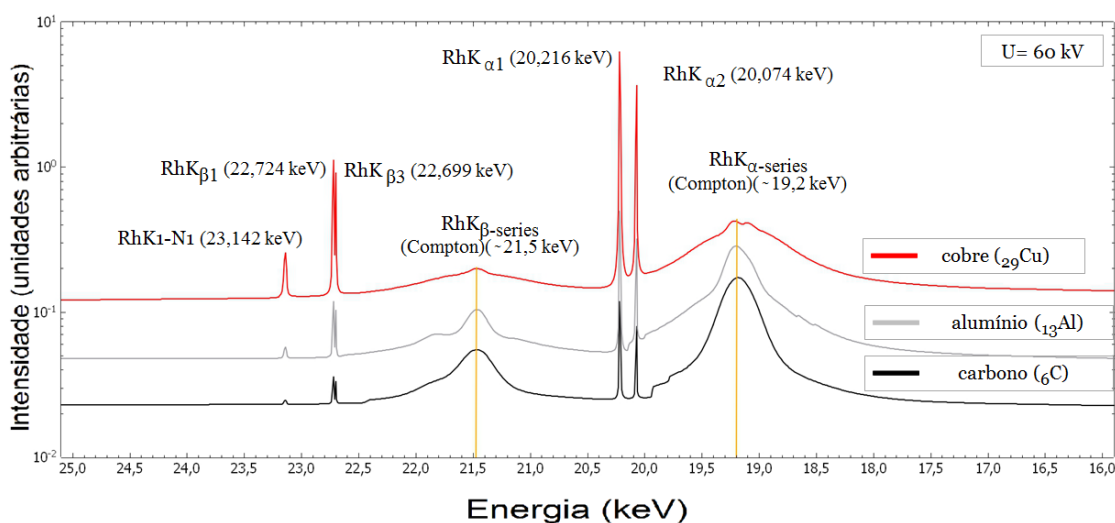


Figura 3.3.1 – Simulação das curvas para carbono, alumínio e o cobre na tensão de 60 kV .

Um feixe de raios X ao entrar em contato com um certo material, como já vimos, é atenuado por alguns fenômenos, dentre eles, podem ser espalhados coerentemente e incoerentemente e/ou absorvido por efeito fotoelétrico. Essa atenuação depende basicamente da geometria em que se realizou as medidas de espalhamento e dos coeficientes de atenuação das amostras analisadas.

A figura 3.3.2 ilustra a geometria do sistema quando se incide um feixe de raios X com intensidade inicial  $I_0$ , com energia  $E_0$  à um ângulo  $\phi$  em relação à superfície de um determinado material.

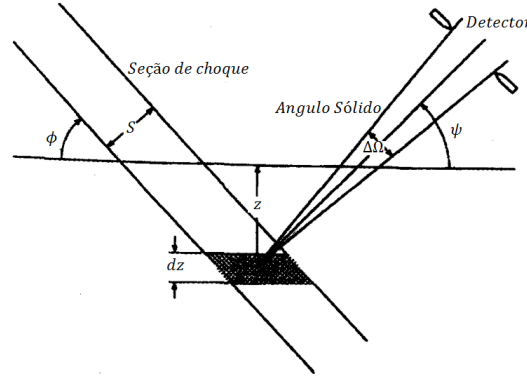


Figura 3.3.2 – Processos de interação: absorção e espalhamento (adaptado [36]).

Esse feixe ao penetrar a superfície é atenuado até uma certa profundidade  $z$ , a partir da superfície, onde se encontra um elemento infinitesimal  $dz$ . O elemento de intensidade retido em  $dz$ , no processo de atenuação, está expresso na equação abaixo:

$$dI = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \mu_S(E_0) \frac{dz}{\sin\phi}, \quad (3.1)$$

Sabendo-se que  $\mu_S$  é composta pela soma dos fenômenos de interação da radiação com a matéria (efeito fotoelétrico, espalhamento Rayleigh e Compton), com isso, podemos decompor a expressão 3.1 em cada processo. O elemento de intensidade retido para cada processo: fotoelétrico, de espalhamento coerente (Rayleigh) e de espalhamento incoerente (Compton) é dado pelas equações 3.2, 3.3 e 3.4, respectivamente.

$$dI_\tau = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \rho_S \left( \frac{\tau}{\rho} \right)_S \frac{dz}{\sin\phi}, \quad (3.2)$$

$$dI_R = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \rho_S \left( \frac{\sigma_R}{\rho} \right)_S \frac{dz}{\sin\phi}, \quad (3.3)$$

$$dI_C = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \rho_S \left( \frac{\sigma_C}{\rho} \right)_S \frac{dz}{\sin\phi}. \quad (3.4)$$

### 3.3.1.1 Intensidade do Fóton no Processo Fotoelétrico

Sabendo-se que contribuição do efeito fotoelétrico para a atenuação é dada pelo coeficiente de absorção fotoelétrico  $\tau$ , porém o  $\tau$  é a soma das contribuições de cada subnível eletrônico, conforme a equação:

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,K} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,L1} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,L2} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,L3} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{i,M1} + \dots \quad (3.5)$$

Então, o elemento de intensidade retido para remoção de elétrons K do i-ésimo elemento é:

$$dI_{i,K} = I_0(E_0)e^{-\mu_S(E_0)\frac{z}{\text{sen}\phi}} \rho_S w_i \frac{J_K - 1}{J_K} \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \frac{dz}{\text{sen}\phi}, \quad (3.6)$$

onde  $J_K$  é o salto de absorção  $K$ .

A Fração de intensidade convertida em emissão  $K_{\alpha 1}$  é dado por:

$$dI_{i,K_{\alpha 1}} = I_0(E_0)e^{-\mu_S(E_0)\frac{z}{\text{sen}\phi}} \rho_S w_i \frac{J_K - 1}{J_K} \omega_{i,K} P_{i,K_{\alpha 1}} \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \frac{dz}{\text{sen}\phi}, \quad (3.7)$$

onde  $\omega_i$  é o rendimento fluorescente  $K$  e  $P_{i,K_{\alpha 1}}$  é a probabilidade de emissão  $K_{\alpha 1}$ .

O feixe, já atenuado, ao encontrar o elemento infinitesimal  $dz$  é refletido com um ângulo de reflexão  $\psi$  em direção ao detector e da mesma forma ele é atenuado até a superfície. Então, a fração de intensidade da emissão  $K_{\alpha 1}$  que emerge da amostra está escrita abaixo:

$$dI_{i,K_{\alpha 1}} = I_0(E_0)e^{-\mu_S(E_0)\frac{z}{\text{sen}\phi}} \rho_S w_i \frac{J_K - 1}{J_K} \omega_{i,K} P_{i,K_{\alpha 1}} \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \frac{dz}{\text{sen}\phi} e^{-\mu_S(E_{K_{\alpha 1}})\frac{z}{\text{sen}\psi}}. \quad (3.8)$$

Definindo:

$$\Phi_{i,K_{\alpha 1}} = \frac{J_K - 1}{J_K} \omega_{i,K} P_{i,K_{\alpha 1}}, \quad (3.9)$$

onde  $\Phi_{i,K_{\alpha 1}}$  é o fator de excitação para a linha  $K_{\alpha 1}$  e fazendo:

$$\tilde{\mu}(E_{K_{\alpha 1}}) = \mu_S(E_0) \frac{1}{\text{sen}\phi} + \mu_S(E_{K_{\alpha 1}}) \frac{1}{\text{sen}\psi}, \quad (3.10)$$

$$(\tau/\rho)_i \rightarrow \tau_i, \quad (3.11)$$

para substituir na equação 3.8. Após fazer essas devidas substituições realizou-se a integração de 0 a  $z$  e em seguida a equação 3.8 foi dividida por ângulo sólido, com isso, chega-se na seguinte expressão:

$$I_{i,K_{\alpha 1}} = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\text{sen}\phi} \eta(E_{K_{\alpha 1}}) \Phi_{i,K_{\alpha 1}} w_i \rho_S I_0(E_0) \tau_i \frac{1 - e^{-\tilde{\mu}(E_{K_{\alpha 1}})z}}{\tilde{\mu}(E_{K_{\alpha 1}})}, \quad (3.12)$$

onde  $\eta(E_{K_{\alpha 1}})$  é o fator de eficiência do detector. Essa equação é a expressão para determinar a intensidade de emissão  $K_{\alpha 1}$  primária para o caso monocromático.

### 3.3.1.2 Intensidade do fóton no Espalhamento Rayleigh

A fração da intensidade de um feixe incidente com energia  $E_0$  que é espalhado elasticamente numa direção particular  $2\theta$ , é dada por:

$$d^2 I_{S,R}(2\theta, E_0, z) = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \rho_S \sum_i w_i \frac{1}{\rho_i} \frac{d\sigma_{i,R}}{d\Omega}(2\theta, E_0) d\Omega \frac{dz}{\sin\phi}, \quad (3.13)$$

onde  $\frac{d\sigma_R}{d\Omega}$  é a seção de choque diferencial e está definido na equação 2.12.

Para obter a expressão 3.13 realizou-se uma substituição na equação 3.3, onde o  $\sigma_R$  foi substituído por  $\sum_i w_i \sigma_{i,R}$ , e por último esse termo foi diferenciado por ângulo sólido.

Como já foi dito, o feixe incidente é atenuado até encontrar o elemento infinitesimal  $dz$ , mas ao ser refletido com um ângulo de reflexão  $\psi$  em direção ao detector continua sendo atenuado até a superfície, no entanto, sabe-se que um feixe incidente com energia  $E_0$  ao ser espalhado coerentemente não muda sua energia. Então, a fração de intensidade da emissão coerente que emerge da amostra é dado por:

$$d^2 I_{S,R}(2\theta, E_0, z) = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \rho_S \sum_i w_i \frac{1}{\rho_i} \frac{d\sigma_{i,R}}{d\Omega}(2\theta, E_0) d\Omega \frac{dz}{\sin\phi} e^{-\mu_S(E_0) \frac{dz}{\sin\psi}}. \quad (3.14)$$

Definindo:

$$\tilde{\mu}(E_0) = \mu_S(E_0) \frac{1}{\sin\phi} + \mu_S(E_0) \frac{1}{\sin\psi} \quad (3.15)$$

e substituindo  $(\sigma/\rho)_i$  por  $\sigma_i$ , temos:

$$I_{S,R}(2\theta, E_0, z) = \frac{\eta(E_0)}{\tilde{\mu}(E_0) \sin\phi} I_0(E_0) \Delta\Omega \rho_S \sum_i w_i \frac{d\sigma_{i,R}}{d\Omega}(2\theta, E_0) \int_0^z e^{-\tilde{\mu}(E_0)z} d[\tilde{\mu}(E_0)z]. \quad (3.16)$$

Resolvendo a integral em z, temos:

$$I_{S,R}(2\theta, E_0, z) = \Delta\Omega \left[ \frac{\eta(E_0)}{\sin\phi} \right] I_0(E_0) \rho_S \sum_i w_i \frac{d\sigma_{i,R}}{d\Omega}(2\theta, E_0) \frac{1 - e^{-\tilde{\mu}(E_0)z}}{\tilde{\mu}(E_0)}, \quad (3.17)$$



onde  $\eta(E_0)$  é o fator de eficiência do detector. Essa expressão é usada para determinar a intensidade espalhada coerentemente.

### 3.3.1.3 Intensidade do fóton no Espalhamento Compton

A fração da intensidade de um feixe incidente com energia  $E_0$  que é espalhado inelasticamente numa direção particular  $2\theta$  e tendo em mente que o processo permite também da escolha da energia a ser analisada é dada pela expressão:

$$d^3 I_{S,C}(2\theta, E, E_0, z) = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\sin\phi}} \rho_S \sum_i w_i \frac{1}{\rho_i} \frac{d^2 \sigma_{i,C}}{d\Omega dE}(2\theta, E, E_0) d\Omega dE \frac{dz}{\sin\phi}, \quad (3.18)$$

onde  $\frac{d^2 \sigma_{i,C}}{d\Omega dE}$  é a seção de choque diferencial dupla e pode ser expressa com uma aproximação conhecida como Aproximação de Impulso (AI) de forma relativística [13]:

$$\frac{d^2 \sigma_{i,C}}{d\Omega dE}(2\theta, E) = \frac{r_0^2}{2} \frac{m_0 c}{|\hbar \mathbf{q}| c} \frac{E}{E_0} \left[ 1 + \frac{p_z}{m_0 c} \right]^{-\frac{1}{2}} X J(p_z) \quad (3.19)$$

O  $X$  da equação 3.19 é definido como:

$$X \equiv \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1} + 2 \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)^2, \quad (3.20)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são definidos como:

$$R_1 = \frac{E_0}{m_0 c^2} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{p_z}{m_0 c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} + \frac{E_0 - E \cos(2\theta)}{|\hbar \mathbf{q}| c} \frac{p_z}{m_0 c} \right\} \quad (3.21)$$

$$R_2 = R_1 - \frac{E_0 E}{(m_0 c^2)^2} [1 - \cos(2\theta)] \quad (3.22)$$

Para obter a expressão 3.18 realizou-se uma substituição na equação 3.4, onde o  $\sigma_C$  foi substituído por  $\sum_i w_i \sigma_{i,C}$ , e por último esse termo foi diferenciado por ângulo sólido e por energia.

Novamente, como o feixe incidente é atenuado até encontrar o elemento infinitesimal  $dz$ , mas ao ser refletido com um ângulo de reflexão  $\psi$  em direção ao detector continua sendo atenuado até a superfície, no entanto, sabe-se que um feixe incidente com energia  $E_0$  ao ser espalhado

incoerentemente diminui sua energia. Então, a fração de intensidade da emissão incoerente que emerge da amostra é dado por:

$$d^3 I_{S,C}(2\theta, E, E_0, z) = I_0(E_0) e^{-\mu_S(E_0) \frac{z}{\text{sen}\phi}} \rho_S \sum_i w_i \frac{1}{\rho_i} \frac{d^2 \sigma_{i,C}}{d\Omega dE}(2\theta, E, E_0) d\Omega dE \frac{dz}{\text{sen}\phi} e^{-\mu_S(E) \frac{dz}{\text{sen}\psi}}. \quad (3.23)$$

Definindo:

$$\tilde{\mu}(E) = \mu_S(E_0) \frac{1}{\text{sen}\phi} + \mu_S(E) \frac{1}{\text{sen}\psi} \quad (3.24)$$

e substituindo  $(\sigma/\rho)_i$  por  $\sigma_i$ , temos:

$$dI_{S,C}(2\theta, E, E_0, z) = \frac{\eta(E)}{\tilde{\mu}(E) \text{sen}\phi} I_0(E_0) \Delta\Omega \rho_S \sum_i w_i \frac{d^2 \sigma_{i,C}}{d\Omega dE}(2\theta, E, E_0) dE \int_0^z e^{-\tilde{\mu}(E)z} d[\tilde{\mu}(E)z]. \quad (3.25)$$

Resolvendo a integral em z, temos:

$$dI_{S,C}(2\theta, E, E_0, z) = \Delta\Omega \left[ \frac{\eta(E)}{\text{sen}\phi} \right] I_0(E_0) \rho_S \sum_i w_i \frac{d^2 \sigma_{i,R}}{d\Omega dE}(2\theta, E, E_0) dE \frac{1 - e^{-\tilde{\mu}(E)z}}{\tilde{\mu}(E)}, \quad (3.26)$$

onde  $\eta(E)$  é o fator de eficiência do detector. Essa expressão é usada para determinar a intensidade espalhada incoerentemente.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Análises das Amostras

#### 4.1.1 Perfil de espalhamento de Amostras Monitoras

A seguir serão apresentados resultados obtidos após as comparações entre o perfil de espalhamento teórico com o perfil de amostras monitoras. Analisou-se, separadamente, cada comportamento dos perfis dos espectros experimentais obtidos na avaliação de amostras padrão em um espectrômetro de fluorescência de raios X por comprimento de onda, bem como, dos obtidos pelo software IILCOMPTON.

##### 4.1.1.1 Perfil Experimental

Esse tópico será discutido sobre os dados obtidos na análise das três amostras monitoras, que possuem composições, que possuem conhecidas e são de elevada pureza.

A figura 4.1.1 mostra a comparação dos perfis de espalhamento adquiridos para as três amostras de monitoras: carbono (C), alumínio (Al) e de cobre (Cu), na qual se pode identificar o espalhamento coerente e incoerente em relação à intensidade de cada amostra.

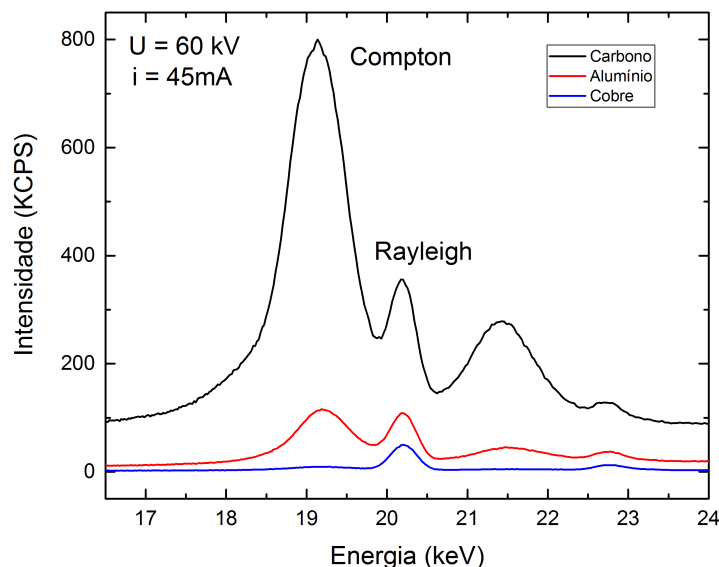


Figura 4.1.1 – Espectro de fluorescência de raios X experimental de amostras padrão.

A posição do pico que representa os fótons espalhados incoerentemente na linha  $K\alpha$  é o pico maior (19,14 keV), tendo como referência o espectro do carbono. O que representa o espalhamento coerente na linha  $K\alpha$  é o segundo maior (20,17 keV), também em relação ao espectro do carbono. Observa-se na amostra de carbono que a intensidade do pico Compton é bem maior que o do Rayleigh e na amostra de cobre observa-se o contrário. À medida que o número atômico vai crescendo a probabilidade de ocorrência de espalhamento Compton diminui e o espalhamento Rayleigh cresce.

A figura 4.1.2, apresenta o comportamento do espectro de fluorescência em relação a tensão de aceleração para cada amostra padrão para as tensões de 40 kV, 50 kV e 60 kV utilizando-se o software SPECplus do próprio sistema do equipamento S4-PIONNER.

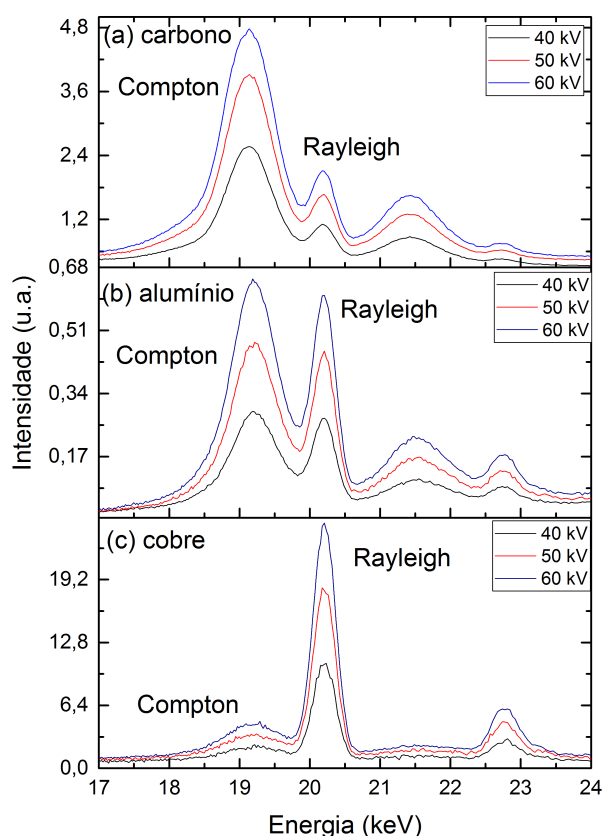


Figura 4.1.2 – Comportamento da amostra-padrão de carbono (a), alumínio (b) e cobre (c) em relação à variação da tensão.

Pode-se notar o crescimento da intensidade dos fótons espalhados coerentemente e incoerentemente à medida que se aumenta a tensão de 40 kV a 60 kV (veja a legenda da figura 4.1.2). Além disso, nota-se uma certa constância da razão Rayleigh/Compton.

#### 4.1.1.2 Perfil Teórico

Nesse tópico serão mostrados os perfis teóricos que simulam os espalhamentos coerente e incoerente com a mesma composição das amostras monitoras para que se possa compará-los com os perfis experimentais.

A figura 4.1.3, mostra a simulação do comportamento do espectro de fluorescência em relação à tensão para três amostras que tenham em sua composição somente carbono, alumínio e cobre para 40 kV, 50 kV e 60 kV utilizando-se o software IILCOMPTON desenvolvido para este tipo de análise.

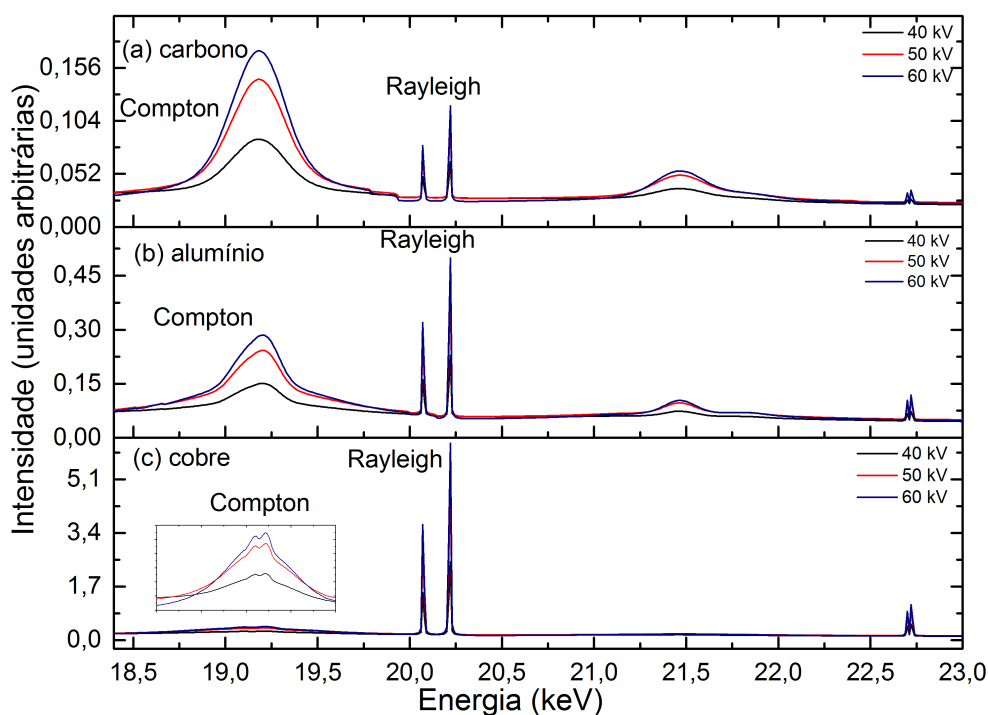


Figura 4.1.3 – Simulação do comportamento de uma amostra de carbono, alumínio e cobre em relação à tensão.

Observa-se o mesmo comportamento do que foi mostrado na seção 4.1.1, onde nota-se o crescimento da intensidade dos fótons espalhados para ambos espalhamentos à medida que se aumenta a tensão e observa-se, também, a constância da razão Rayleigh/Compton.

Analisando-se as razões Rayleigh/Compton das simulações para as três composições realizadas pelo software IILCOMPTON, percebe-se que está de acordo com o experimental onde a razão é bem menor para o carbono do que para o cobre, pois como já dito o espalhamento Compton é inversamente proporcional ao número atômico e o espalhamento Rayleigh é proporcional ao  $Z$ .

#### 4.1.1.3 Perfil em Função do Tipo Colimador

A figura 4.1.4 ilustra a intensidade espalhada no detector para os dois ângulos de divergência da fenda disponíveis no equipamento.

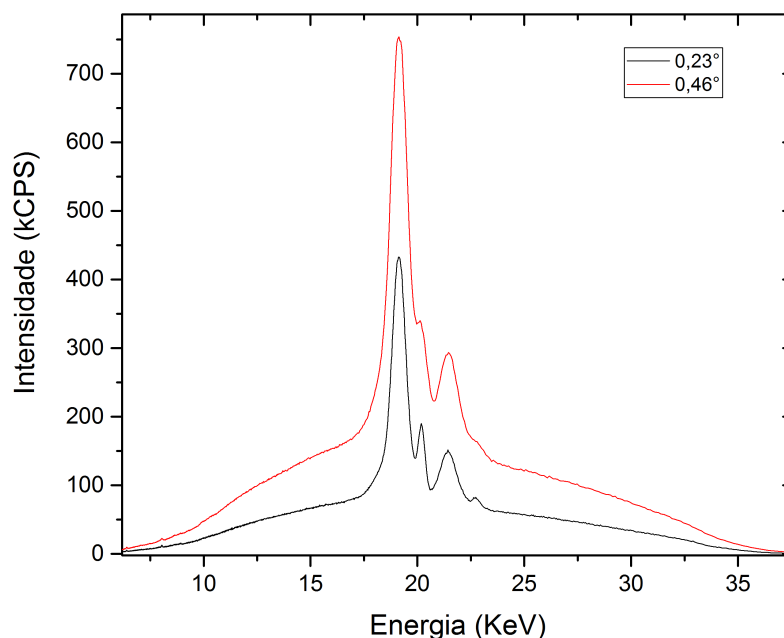


Figura 4.1.4 – Variação da largura dos picos através da mudança do ângulo de divergência da fenda

Observa-se que a largura do pico Compton é sempre mais larga do que o pico Rayleigh, mas porque os picos Compton não possuem a mesma largura dos picos Rayleigh, sendo a fenda a mesma? Segundo Cooper et al. [14] isto se dá pela existência de uma pequena distribuição lateral dos elétrons, pois eles não estão parados e a quantidade de movimento associada depende do nível energético que cada um está. Esta distribuição de momentos do elétron referente a cada orbital foi calculada por Biggs [8].

Através dessa análise observa-se que ao simular um espectro de fluorescência precisa-se levar em conta a abertura do colimador, ou seja, tem que ser feito ajustes e um deles é um ajuste com respeito a convolução da fenda ou produzir um aparato instrumental que possa tornar o feixe primário o mais monocromático possível.

Uma maneira de se fazer uma verificação analítica de uma análise teórica em relação a experimental é através da construção de uma curva de calibração para materiais de referência ou com materiais de composição elementar bem conhecida.

## 4.1.1.4 Análise Elementar Via FRX

Neste tópico é apresentado a composição das amostras monitoras, bem como as razões R/C, entre outras informações.

A tabela 4.1.1 mostra as composições química das amostras monitoras, bem como informações sobre a razão entre os picos de espalhamento, entre outras informações. Nessa tabela e nas próximas que se referem a composição química são destacados alguns elementos para efeito de comparação.

Tabela 4.1.1 – Análise via FRX das amostras monitoras.

AMOSTRAS MONITORAS				
		C –MONITORA	Al-MONITORA	Cu-MONITORA
ELEMENTOS	Z	CONCENTRAÇÃO (%)		
Na	11	0,0911	---	---
Al	13	---	99,59	---
Si	14	0,072	0,14	---
P	15	---	0,011	---
S	16	0,0329	0,011	0,0896
Cl	17	0,166	---	0,096
K	19	0,035	---	---
Ca	20	0,036	---	---
Mn	25	---	0,012	---
Fe	26	0,03	0,192	0,0157
Cu	29	0,022	0,0173	91,01
Zn	30	---	0,0122	---
Ga	31	---	0,0116	---
Ru	44	0,097	---	---
<b>SOMA DOS ELEMENTOS</b>	---	<b>0,582</b>	<b>99,997</b>	<b>91,211</b>
O	16	---	0,003	8,789
C	12	99,418	---	---
TIPO DE PICO		INTENSIDADES DOS PICOS RAYLEIGH E COMPTON (kcps)		
Rh Compton (S4)		766,800	85,870	2,995
Rh Rayleigh (S4)		202,900	78,930	40,080
R/C (S4)		0,265	0,919	13,382
Rh Compton (IIL)		693,749	98,779	6,921
Rh Rayleigh (IIL)		250,405	90,229	47,150
R/C (IIL)		0,361	0,913	6,813
TIPO DE PICO		POSIÇÃO E DESLOCAMENTO DOS PICOS EM ENERGIA (keV)		
Rh Rayleigh (PEAK)		20,175	20,205	20,205
Rh Rayleigh (SHIFT)		-0,041	-0,011	-0,011
Rh Compton (PEAK)		19,138	19,189	19,288
Rh Compton (SHIFT)		-0,083	-0,032	0,067

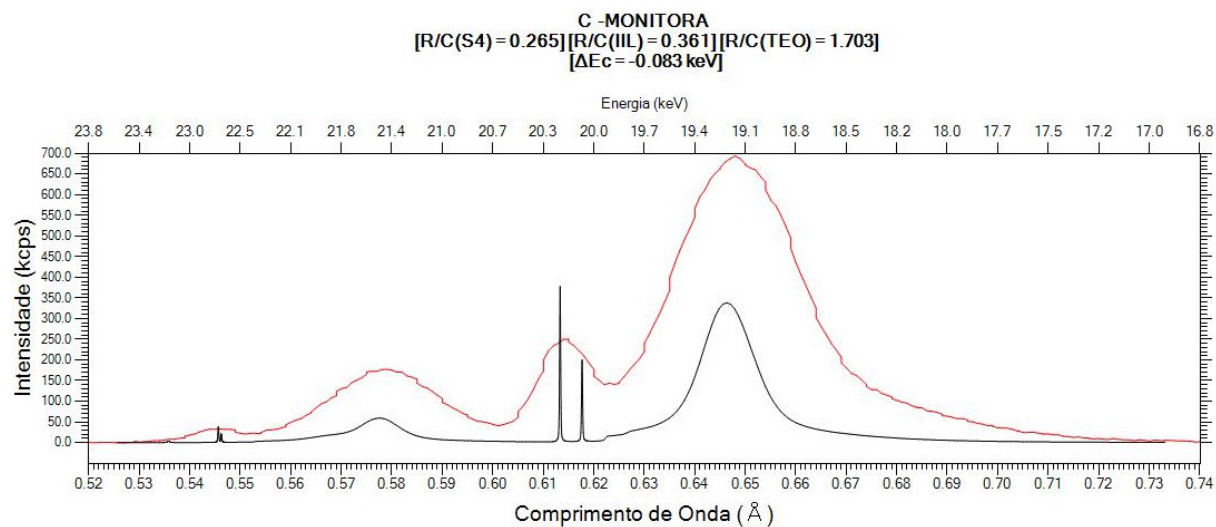


Figura 4.1.5 – Espectro de fluorescência da amostra monitora de carbono.

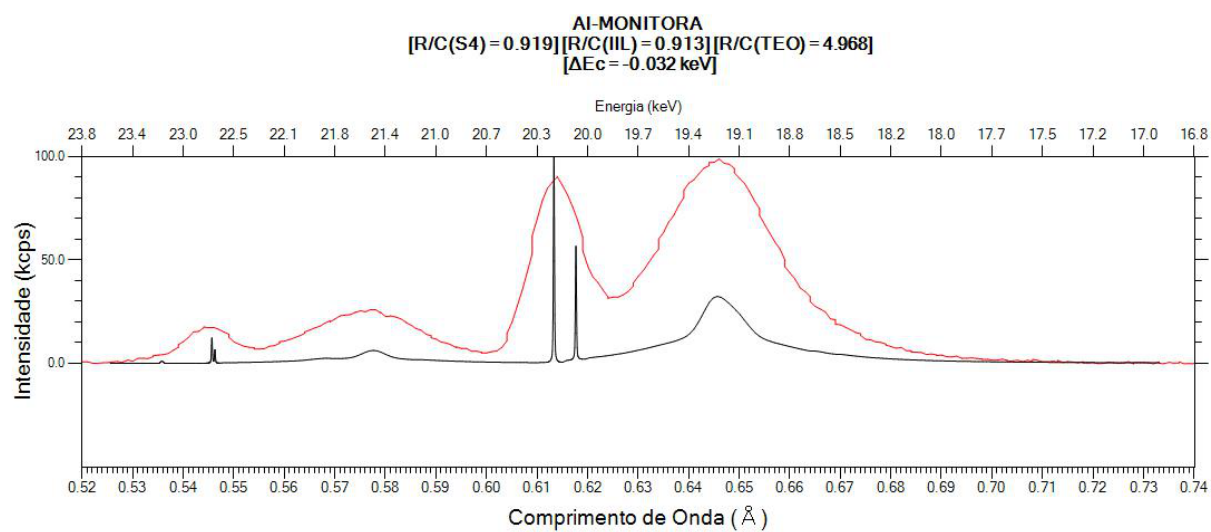


Figura 4.1.6 – Espectro de fluorescência da amostra monitora de alumínio.

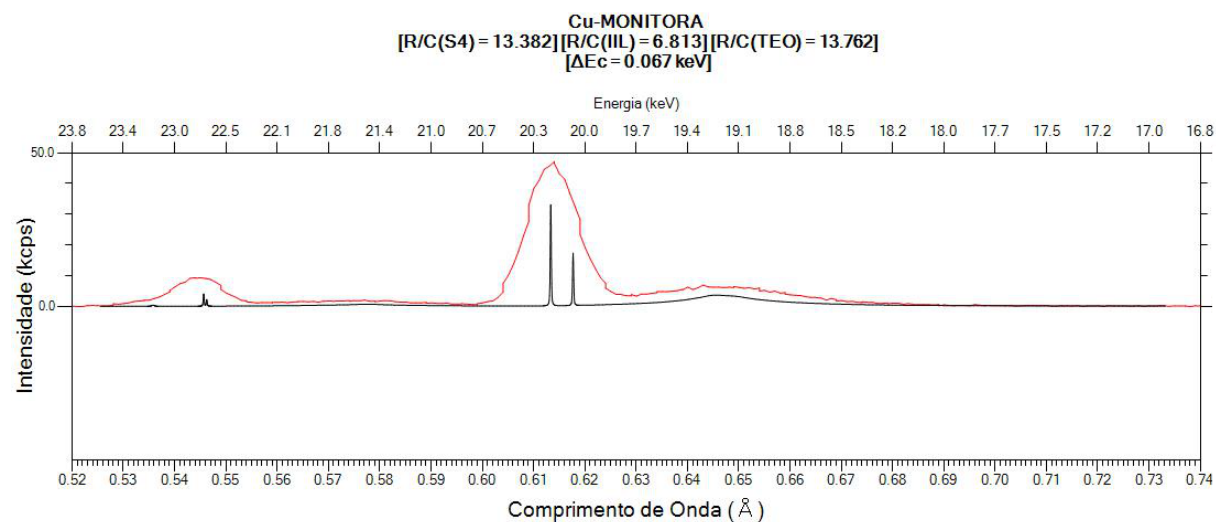


Figura 4.1.7 – Espectro de fluorescência da amostra monitora de cobre.



Observou-se uma boa concordância entre o modelo e os dados experimentais, onde observa-se que a diferença da posição dos picos teóricos e experimentais ( $\Delta E_c$ ), que nas tabelas recebeu o nome de SHIFT, é próximo de zero e em relação a razão entre picos Rayleigh e Compton qualitativamente dentro do esperado, onde amostra com basicamente elementos leves o pico Compton é maior do que o pico Rayleigh, mas quantitativamente a relação desses picos possui uma pequena discrepância devido a não realização de ajustes de convolução no modelo.

### 4.1.2 Coques

Nesta seção serão discutidos os resultados das medidas dos três coques efetuados por fluorescência de raios X. Foram identificados os elementos presentes nessas amostras dentro da faixa de detecção da técnica e foram estimados os elementos não detectados e em seguida comparados com os resultados da técnica via LECO, pois essa técnica consegue caracterizar esses elementos estimados. As Tabelas 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4 mostram os resultados das análises de FRX via o equipamento S4Pionner da Bruker, de todas as misturas realizada de cada coque R-35520, R-35741 e R-35741, respectivamente. Sendo que a figura 4.1.8 mostra o comportamento da amostra com ácido bórico puro.

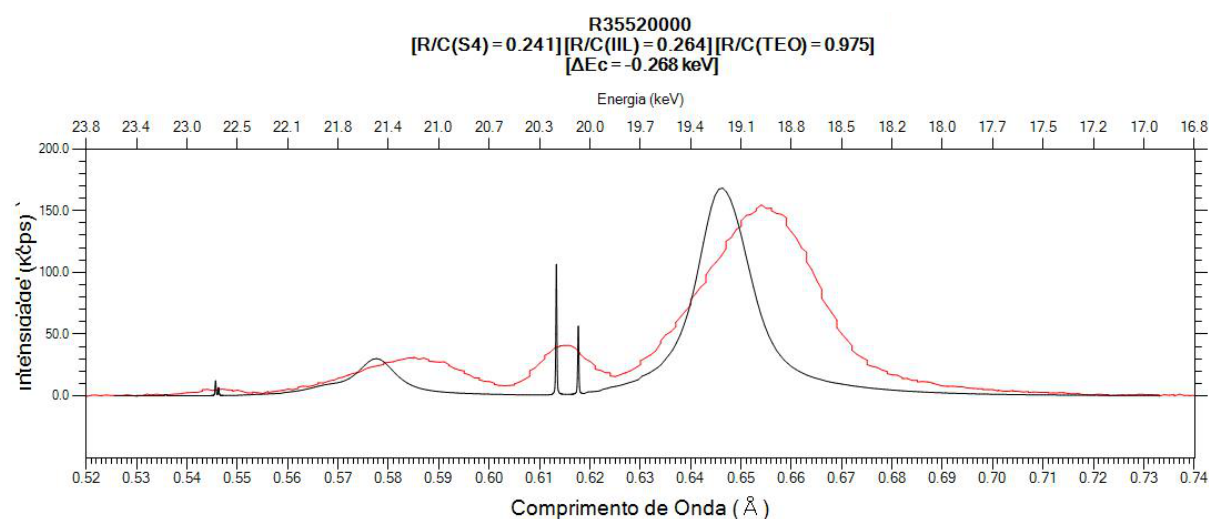


Figura 4.1.8 – Espectro da amostra somente com ácido bórico.

Tabela 4.1.2 – Análise via FRX das misturas com coque R35220

AMOSTRA R-35520								
		R35520000	R35520010	R35520015	R35520025	R35520035	R35520040	R35520050
ÓXIDOS	Z	CONCENTRAÇÃO (%)						
Na <sub>2</sub> O	11	---	0,1	0,236	0,46	1,33	2,03	9,67
MgO	12	---	---	---	0,028	0,0692	0,109	0,495
SiO <sub>2</sub>	14	---	---	---	---	0,06	0,078	0,21
SO <sub>3</sub>	16	---	0,113	0,229	0,391	0,74	0,872	1,95
Cl	17	---	1,24	2,61	4,43	8,014	10,14	19,4
K <sub>2</sub> O	19	---	---	0,03	0,0491	0,0832	0,105	0,187
CaO	20	---	0,133	0,217	0,363	0,569	0,624	1,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	---	---	---	---	---	---	0,02
MnO	25	---	0,025	0,027	0,0633	0,0776	0,0811	0,0837
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	0,0522	2,802	3,274	6,732	8,249	8,574	7,84
NiO	28	---	0,041	0,0507	0,0777	0,1	0,1	0,076
Cu	29	---	---	---	---	---	---	---
CuO	29	---	0,022	0,022	0,0274	0,0348	0,0352	0,026
ZnO	30	---	---	---	---	---	---	---
Br	35	---	0,022	0,0375	0,0513	0,0723	0,0717	0,0703
SrO	38	---	---	---	0,02	0,0251	0,0244	0,0249
BaO	56	---	---	---	---	---	---	---
PbO	82	---	---	---	---	---	---	---
<b>SOMA DE ÓXIDOS</b>	---	<b>0,052</b>	<b>4,498</b>	<b>6,733</b>	<b>12,693</b>	<b>19,424</b>	<b>22,844</b>	<b>41,123</b>
CH <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	---	99,948	95,502	93,267	87,307	80,576	77,156	58,877
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5	99,9478	89,062	83,627	69,134	52,765	44,448	0,000
CH <sub>2</sub>	6	0,000	6,440	9,640	18,173	27,810	32,707	58,877
<b>CONCENTRAÇÃO DETERMINADA PELA TÉCNICA CHN (%)</b>								
MEDIDA PELO LECO		0,000	6,099	9,129	17,209	26,336	30,973	55,756
<b>TIPO DE PICO</b>		<b>INTENSIDADES DOS PICOS RAYLEIGH E COMPTON (kcps)</b>						
Rh Compton (S4)		146,900	127,000	135,000	120,700	114,500	101,500	91,010
Rh Rayleigh (S4)		35,420	30,280	35,050	30,530	33,110	29,450	26,450
R/C (S4)		0,241	0,238	0,260	0,253	0,289	0,290	0,291
Rh Compton (IIL)		154,637	134,650	140,828	128,497	121,220	107,959	97,484
Rh Rayleigh (IIL)		40,792	36,054	41,192	36,844	38,842	34,503	31,978
R/C(IIL)		0,264	0,268	0,292	0,287	0,320	0,320	0,328
<b>TIPO DE PICO</b>		<b>POSIÇÃO E DESLOCAMENTO DOS PICOS EM ENERGIA (keV)</b>						
Rh Rayleigh (PEAK)		20,152	20,202	20,152	20,177	20,127	20,227	20,202
Rh Rayleigh (SHIFT)		-0,064	-0,014	-0,064	-0,039	-0,089	0,011	-0,014
Rh Compton (PEAK)		18,953	18,931	18,887	18,953	18,931	18,909	18,931
Rh Compton (SHIFT)		-0,268	-0,290	-0,334	-0,268	-0,290	-0,312	-0,290

(S4) – dados retirados do software SpectaPlus; (IIL) – dados retirados do software IILXRF2012;  
 (PEAK) – posição do pico em energia (keV); (SHIFT) – diferença em energia em relação à posição de referência

As figuras 4.1.9 e 4.1.10 mostram as curvas dos perfis de espalhamentos coerente e incoerente (teórico e experimental) das amostras 35520010, 35520015, 35520025, 35520035, 35520040 e 35520050, respectivamente, do coque R-35520.

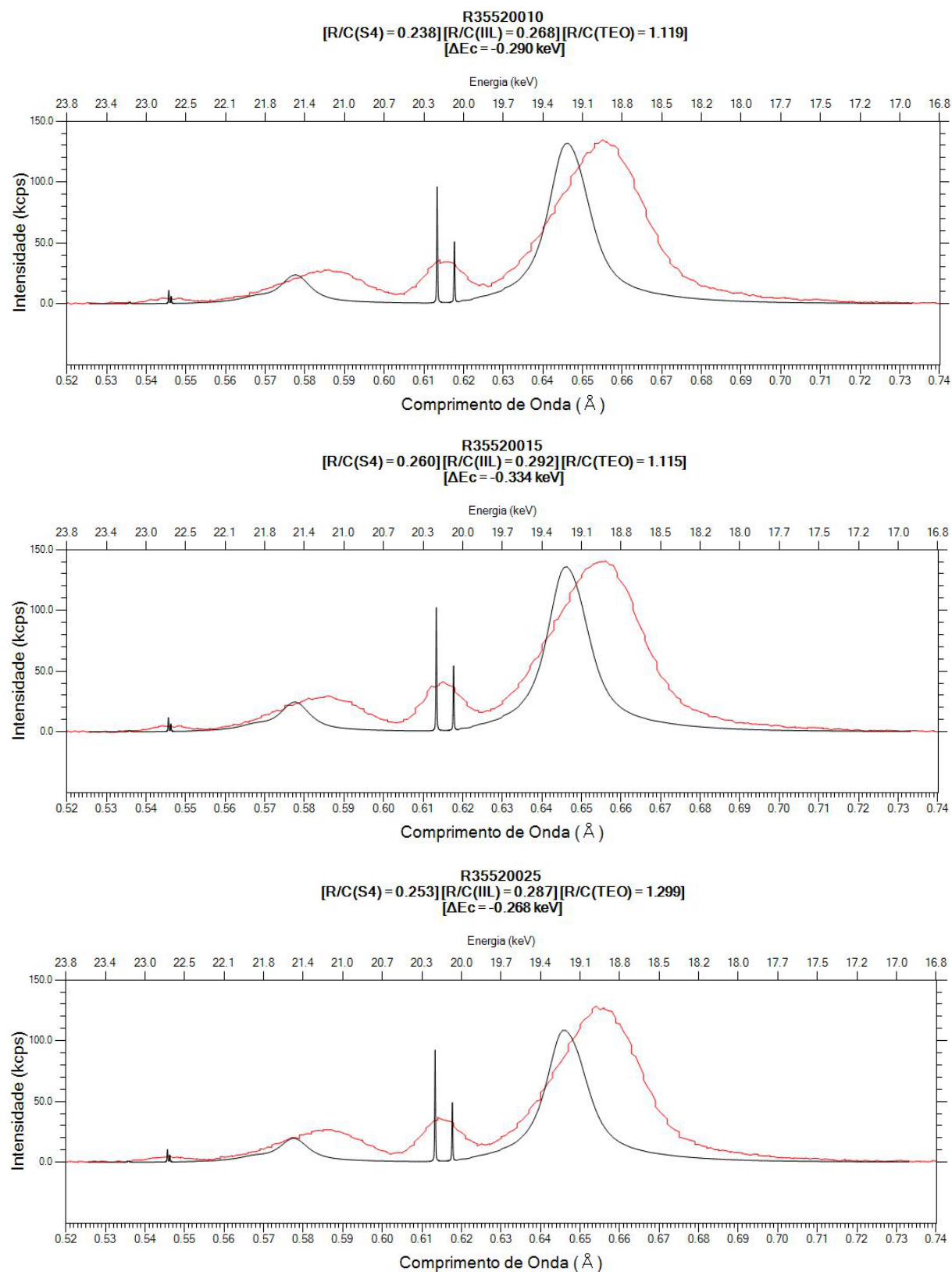


Figura 4.1.9 – Espectro de fluorescência de raios X (35520010 a 35520025).

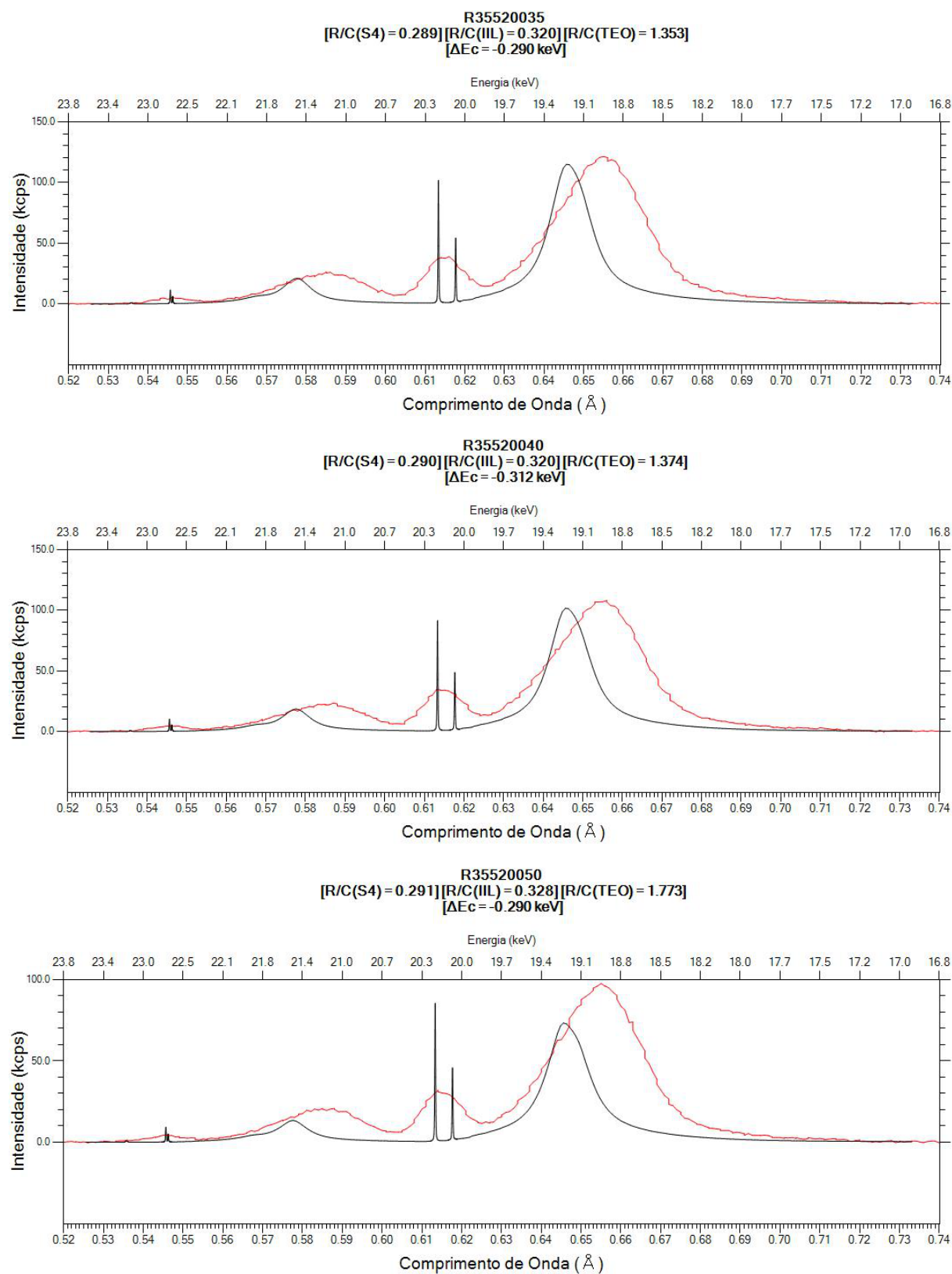


Figura 4.1.10 – Espectro de fluorescência de raios X (35520035 a 35520050).

Tabela 4.1.3 – Análise via FRX das misturas com coque R35740

AMOSTRA R-35740								
		R35740000	R35740010	R35740015	R35740025	R35740035	R35740040	R35740050
ÓXIDOS	Z	CONCENTRAÇÃO (%)						
Na <sub>2</sub> O	11	---	---	---	---	---	0,794	5,17
MgO	12	---	---	---	0,028	0,0744	0,22	0,921
SiO <sub>2</sub>	14	---	---	0,047	0,088	0,19	0,416	1,16
SO <sub>3</sub>	16	---	0,478	0,665	1,36	2,1	3,27	6,2
Cl	17	---	0,801	1,04	2,48	4,16	7,072	12,37
K <sub>2</sub> O	19	---	---	---	0,035	0,0536	0,0851	0,137
CaO	20	---	0,502	0,641	1,29	1,97	2,7	3,92
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	---	---	---	---	---	---	---
MnO	25	---	0,032	0,0437	0,0729	0,0993	0,0879	0,121
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	0,0522	3,003	3,975	6,547	8,636	7,199	9,814
NiO	28	---	---	0,018	0,0259	0,0307	0,0259	0,0316
Cu	29	---	---	---	---	---	---	---
CuO	29	---	---	0,018	0,019	0,021	0,015	0,0164
ZnO	30	---	0,6665	0,896	1,406	1,773	1,275	1,665
Br	35	---	0,0732	0,0976	0,153	0,189	0,201	0,129
SrO	38	---	0,083	0,116	0,188	0,224	0,235	0,261
BaO	56	---	0,23	0,34	0,509	0,629	0,707	0,8
PbO	82	---	0,226	0,294	0,458	0,549	0,588	0,619
<b>SOMA DE ÓXIDOS</b>	---	0,052	6,095	8,191	14,660	20,786	25,107	43,973
CH <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	---	99,948	93,905	91,809	85,340	79,214	74,893	56,027
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5	99,9478	86,140	81,372	66,662	52,730	42,904	0,000
CH <sub>2</sub>	6	0,000	7,765	10,437	18,678	26,484	31,989	56,027
<b>CONCENTRAÇÃO DETERMINADA PELA TÉCNICA CHN (%C)</b>								
MEDIDA PELO LECO		0,000	7,964	10,703	19,155	27,160	32,806	57,457
<b>TIPO DE PICO</b>	<b>INTENSIDADES DOS PICOS RAYLEIGH E COMPTON (kcps)</b>							
Rh Compton (S4)		146,900	125,300	125,800	114,200	98,100	97,620	91,400
Rh Rayleigh (S4)		35,420	31,310	31,840	31,810	31,090	30,590	33,120
R/C(S4)		0,241	0,250	0,253	0,279	0,317	0,313	0,362
Rh Compton (IIL)		154,637	134,307	133,334	121,883	104,240	105,334	99,167
Rh Rayleigh (IIL)		40,792	36,545	37,213	38,059	38,030	36,980	39,577
R/C(IIL)		0,264	0,272	0,279	0,312	0,365	0,351	0,399
<b>TIPO DE PICO</b>	<b>POSIÇÃO E DESLOCAMENTO DOS PICOS EM ENERGIA (keV)</b>							
Rh Rayleigh (PEAK)		20,152	20,202	20,152	20,177	20,152	20,202	20,127
Rh Rayleigh (SHIFT)		-0,064	-0,014	-0,064	-0,039	-0,064	-0,014	-0,089
Rh Compton (PEAK)		18,953	18,909	18,953	18,953	18,953	18,909	18,931
Rh Compton (SHIFT)		-0,268	-0,312	-0,268	-0,268	-0,268	-0,312	-0,290

(S4) – dados retirados do software SpectaPlus; (IIL) – dados retirados do software IILXRF2012; (PEAK) – posição do pico em energia (keV); (SHIFT) – diferença em energia em relação à posição de referência

As figuras 4.1.11 e 4.1.12 mostra a curva dos perfis de espalhamentos coerente e incoerente (teórico e experimental) das amostras 35740010, 35740015, 35740025, 35740035, 35740040 e 35740050, respectivamente, do coque R-35740.

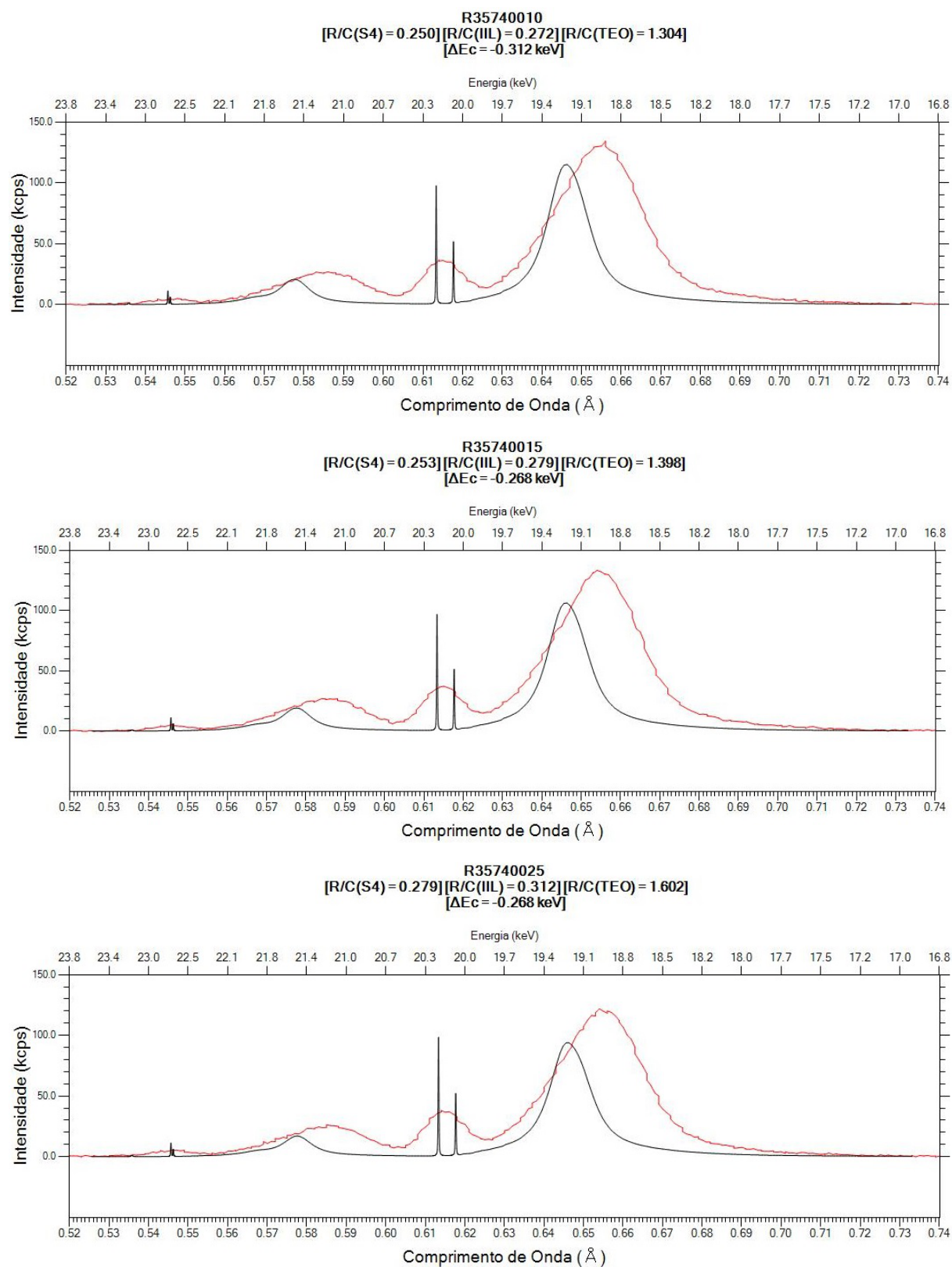


Figura 4.1.11 – Espectro de fluorescência de raios X (35740010 a 35740025).



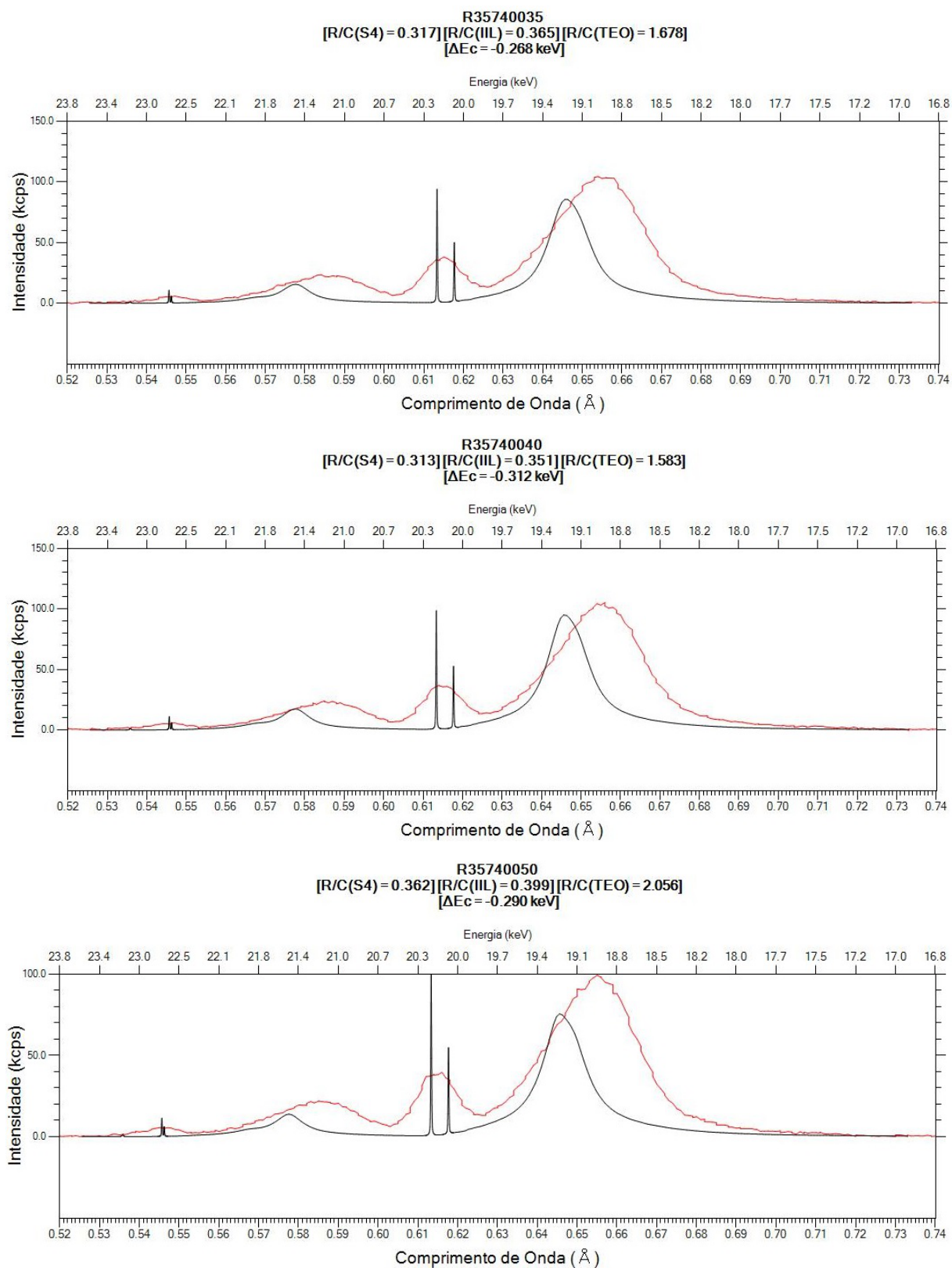


Figura 4.1.12 – Espectro de fluorescência de raios X (35740035 a 35740050).

Tabela 4.1.4 – Análise via FRX das misturas com coque R35741

AMOSTRA R-35741								
		R35741000	R35741010	R35741015	R35741025	R35741035	R35741040	R35741050
ÓXIDOS	Z	CONCENTRAÇÃO (%)						
Na <sub>2</sub> O	11	---	---	---	---	---	1,23	5,35
MgO	12	---	---	---	---	0,035	0,241	0,648
SiO <sub>2</sub>	14	---	---	---	---	0,15	0,591	1,35
SO <sub>3</sub>	16	---	0,149	0,193	0,38	1,09	2,44	4,091
Cl	17	---	0,507	0,556	1,22	3,69	8,344	12,39
K <sub>2</sub> O	19	---	---	0,022	0,033	0,0755	0,139	0,18
CaO	20	---	0,444	0,596	1,02	2,12	3,32	4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	---	---	---	---	---	---	---
MnO	25	---	0,022	0,029	0,04	0,0689	0,0711	0,0815
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	0,0522	2,73	3,7	5,002	7,636	7,788	8,842
NiO	28	---	---	---	---	0,016	0,015	0,017
Cu	29	---	---	---	---	---	---	---
CuO	29	---	0,021	0,0237	0,0242	0,0311	0,0266	0,0276
ZnO	30	---	0,7173	0,9979	1,345	1,91	1,548	1,785
Br	35	---	0,0808	0,117	0,165	0,235	0,269	0,154
SrO	38	---	0,156	0,226	0,321	0,4481	0,5063	0,5344
BaO	56	---	0,588	0,9	1,15	1,69	1,81	2,17
PbO	82	---	0,248	0,35	0,483	0,644	0,73	0,722
<b>SOMA DE ÓXIDOS</b>	---	0,052	5,663	7,711	11,183	19,881	29,334	42,863
CH <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	---	99,948	94,337	92,289	88,817	80,119	70,666	57,138
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5	99,9478	86,788	82,011	73,909	53,618	31,563	0,000
CH <sub>2</sub>	6	0,000	7,549	10,279	14,908	26,502	39,103	57,138
<b>CONCENTRAÇÃO DETERMINADA PELA TÉCNICA CHN (%)</b>								
MEDIDA PELO LECO		0,000	6,652	9,057	13,136	23,352	34,456	50,346
<b>TIPO DE PICO</b>		<b>INTENSIDADES DOS PICOS RAYLEIGH E COMPTON (kcps)</b>						
Rh Compton (S4)		146,900	120,300	121,200	110,100	93,510	85,780	76,110
Rh Rayleigh (S4)		35,420	32,070	34,310	32,260	32,330	34,290	36,100
R/C (S4)		0,241	0,267	0,283	0,293	0,346	0,400	0,474
Rh Compton (IIL)		154,637	126,398	127,346	116,997	100,873	92,694	82,143
Rh Rayleigh (IIL)		40,792	38,133	39,102	37,326	38,396	40,718	41,557
R/C (IIL)		0,264	0,302	0,307	0,319	0,381	0,439	0,506
<b>TIPO DE PICO</b>		<b>POSIÇÃO E DESLOCAMENTO DOS PICOS EM ENERGIA (keV)</b>						
Rh Rayleigh (PEAK)		20,152	20,152	20,152	20,152	20,177	20,152	20,202
Rh Rayleigh (SHIFT)		-0,064	-0,064	-0,064	-0,064	-0,039	-0,064	-0,014
Rh Compton (PEAK)		18,953	18,887	18,953	18,909	18,909	18,909	18,953
Rh Compton (SHIFT)		-0,268	-0,334	-0,268	-0,312	-0,312	-0,312	-0,268

(S4) – dados retirados do software SpectaPlus; (IIL) – dados retirados do software IILXRF2012;  
 (PEAK) – posição do pico em energia (keV); (SHIFT) – diferença em energia em relação à posição de referência

As figuras 4.1.13 e 4.1.14 mostram as curvas dos perfis de espalhamentos coerente e incoerente (teórico e experimental) das amostras misturadas 35741010, 35741015, 35741025, 35741035, 35741040 e 35741050, respectivamente, do coque R-35741.



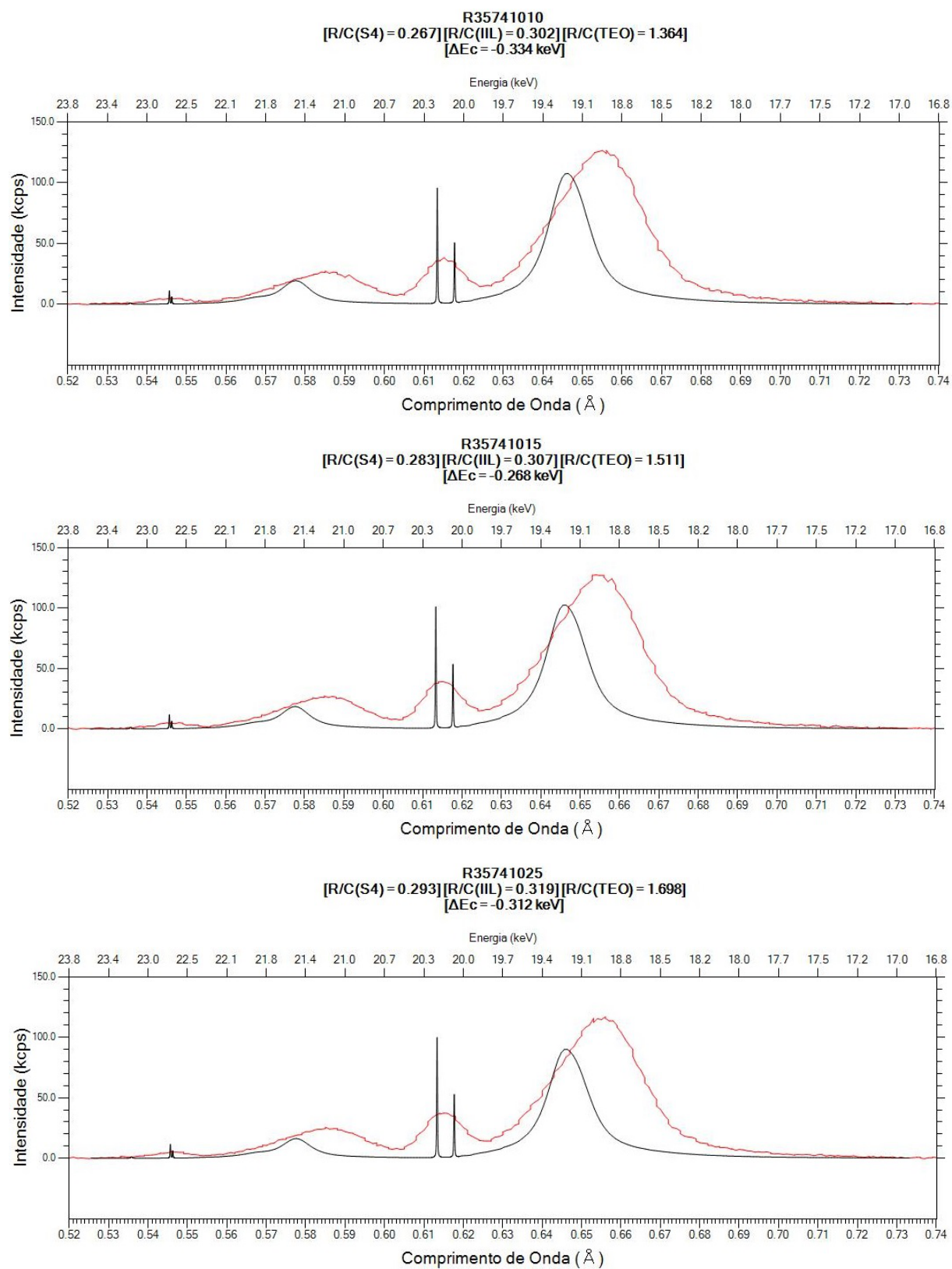


Figura 4.1.13 – Espectro de fluorescência de raios X (35741010 a 35741025).

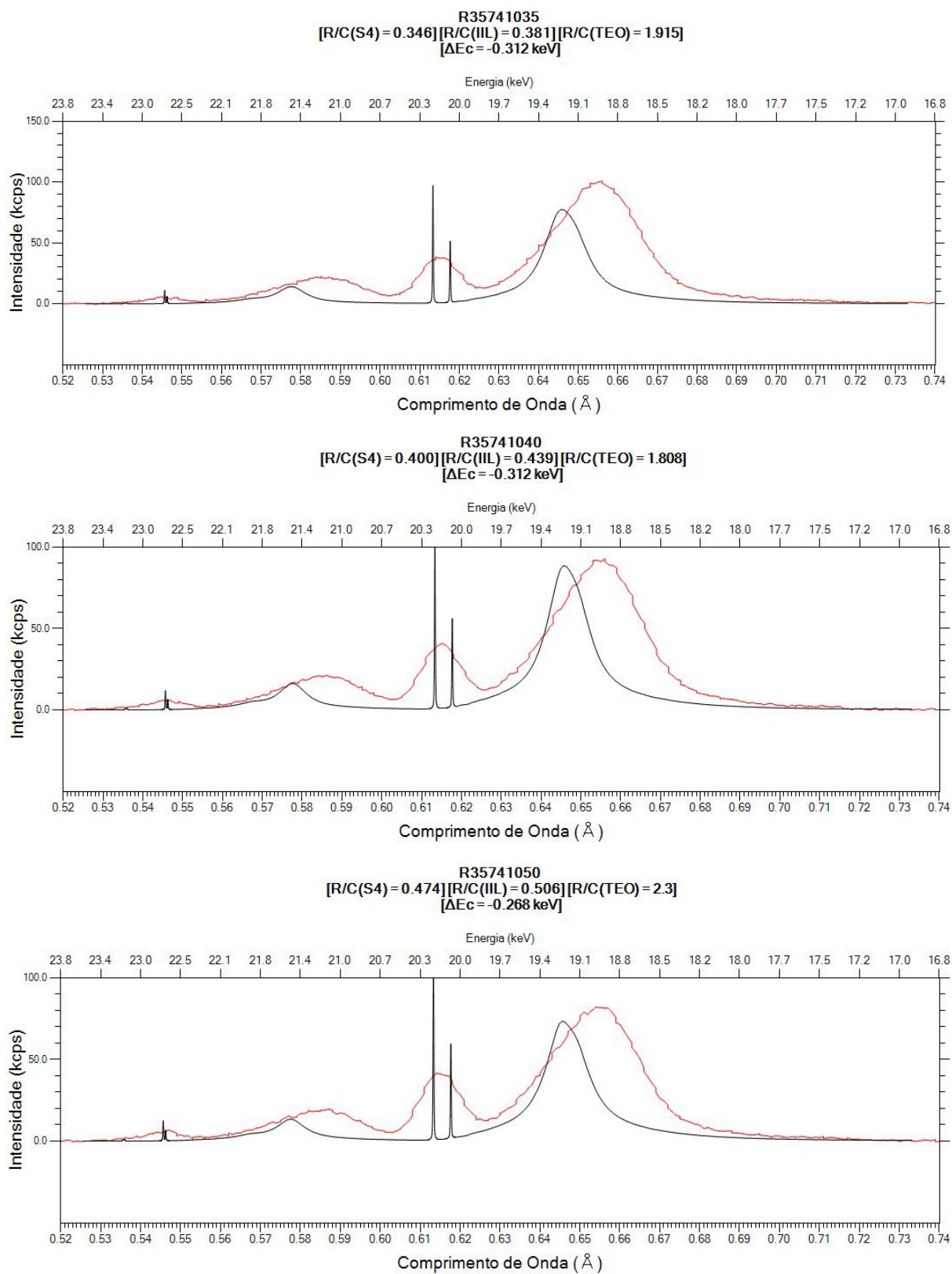


Figura 4.1.14 – Espectro de fluorescência de raios X (35741035 a 35741050).

Observa-se nas tabelas a existência predominante dos elementos sódio, cloro e ferro nos coques. Já os que aparecem menos são os elementos níquel, cromo e titânio. Observa-se, também que o bário não está presente na amostra R-35520 e está em maior quantidade na coque R-35741. Um importante elemento encontrado nas três amostras para determinar o tipo de coque é o enxofre. Segundo Camargo [37] a produção de coque com baixo teor de enxofre é pouco no mundo [37].

Nas figuras 4.1.8 a 4.1.14, que são espectros de fluorescência de raios X, onde a primeira é da amostra que tem só ácido bórico (figura 4.1.8) e as demais são das que possuem algum tipo de coque, observou-se uma pequena diferença em relação as análises das amostras monitoras ao comparar as curvas do modelo e dos dados experimentais, onde foi perceptível uma diferença maior da posição do pico Compton teórico com o experimental ( $\Delta E_c$ ), mas em relação razão dos picos Rayleigh e Compton qualitativamente está dentro do esperado, mas quantitativamente tanto a razão desses picos quanto a largura desses picos possuem uma pequena discrepância devido a não realização de ajustes de convolução no modelo.

#### Avaliação da Razão R/C Experimental Versus Teórico dos Coques

As figuras 4.1.15 e 4.1.16 ilustram graficamente o comportamento da razão entre os picos coerente e incoerente (experimental) em relação à razão desses mesmos picos calculados no modelo.

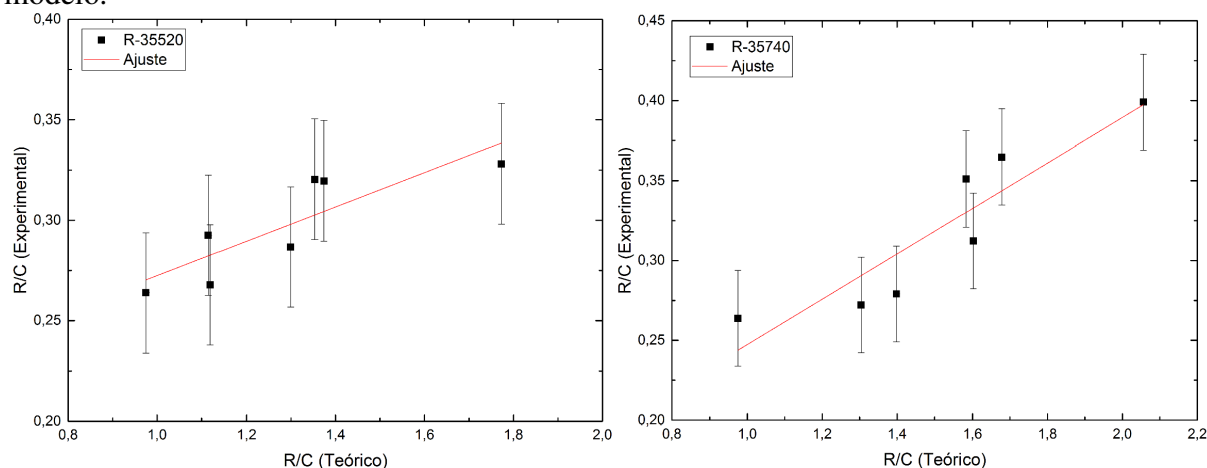


Figura 4.1.15 – R/C experimental em função do R/C teórico das amostras R-35520 e R-35740

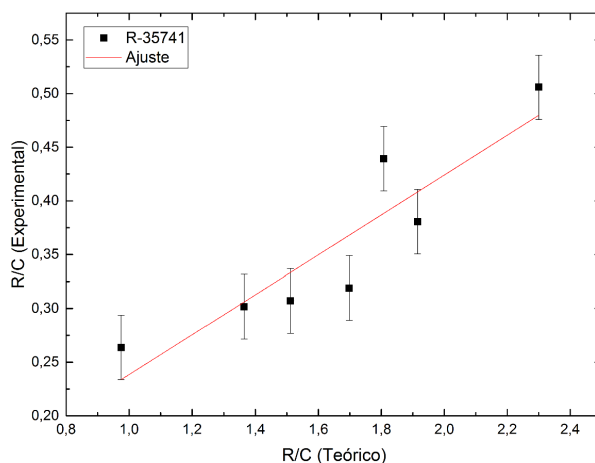


Figura 4.1.16 – R/C experimental em função do R/C teórico da amostra R-35741

Observou-se nesses três gráficos uma certa linearidade, indicando que o modelo está, de certa maneira, convergindo com o experimental.

#### 4.1.2.1 Comportamento R/C Contra Teor de $CH_2$

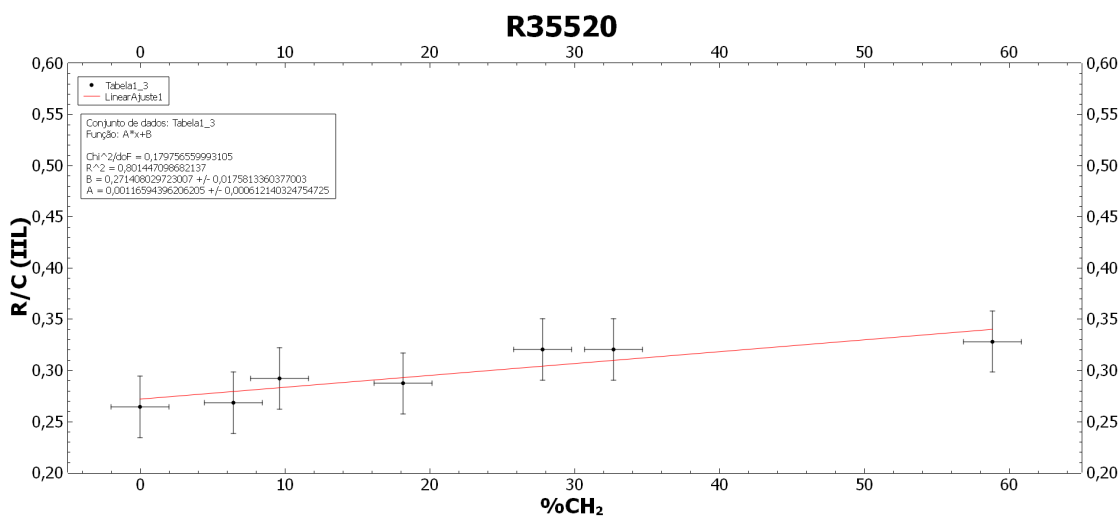
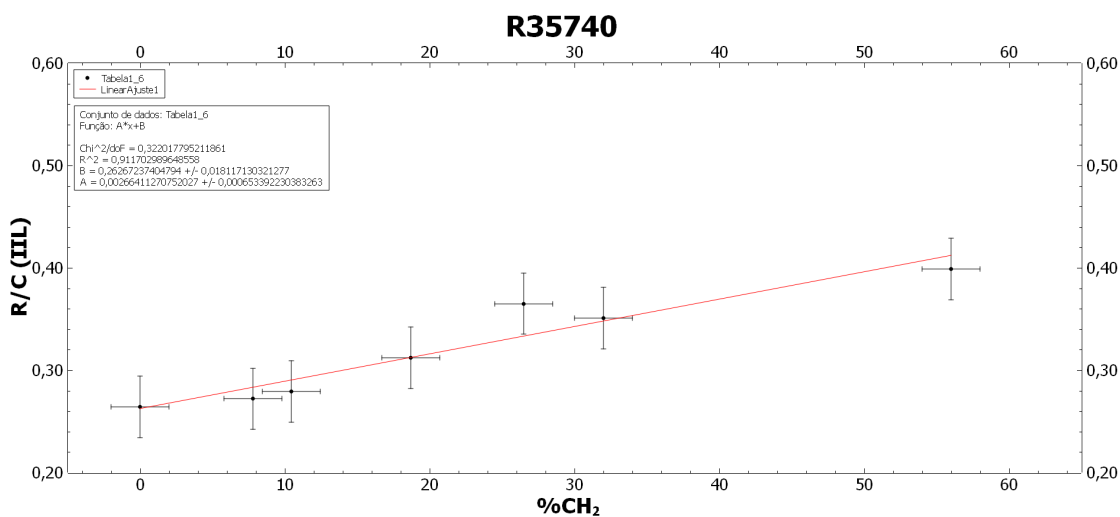
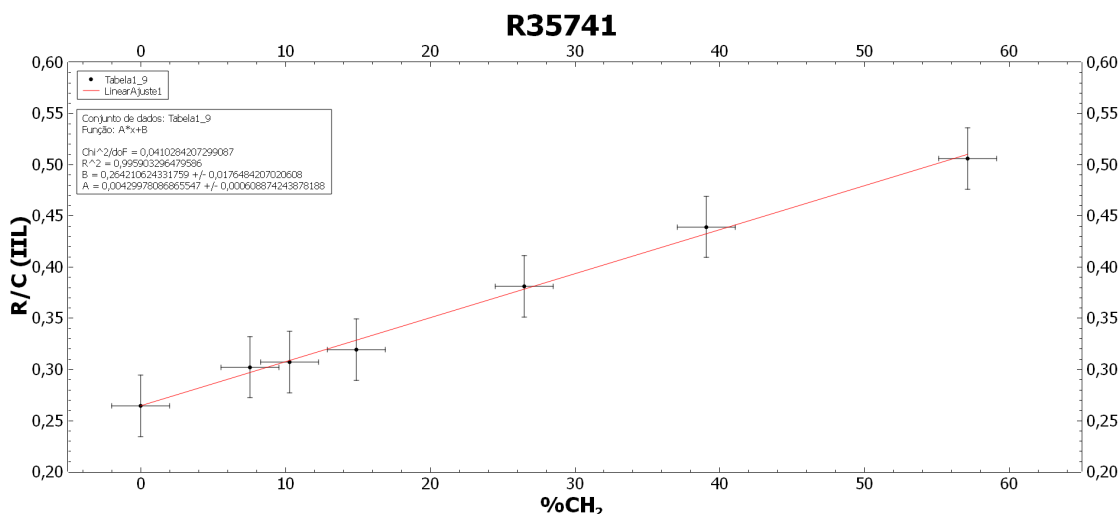
A tabela 4.1.5 apresenta a razões entre os picos Rayleigh e Compton dos coques em função  $CH_2$  e BaO. Esses dados foram destacados, pois observou-se nos coques que o composto quantitativamente mais diferenciado entre eles foi o BaO.

Tabela 4.1.5 – Razões R/C versus % $CH_2$  e %BaO

	R35520			R35740			R35741		
Numeração	% $CH_2$	% BaO	R/C (IIL)	% $CH_2$	% BaO	R/C (IIL)	% $CH_2$	% BaO	R/C (IIL)
00	0,000	---	0,264	0,000	---	0,264	0,000	---	0,264
10	6,440	---	0,268	7,765	0,230	0,272	7,549	0,588	0,302
15	9,640	---	0,292	10,437	0,340	0,279	10,279	0,900	0,307
25	18,173	---	0,287	18,678	0,509	0,312	14,908	1,150	0,319
35	27,810	---	0,320	26,484	0,629	0,365	26,502	1,690	0,381
40	32,707	---	0,320	31,989	0,707	0,351	39,103	1,810	0,439
50	58,877	---	0,328	56,027	0,800	0,399	57,138	2,170	0,506

A coluna de concentração de BaO foi incluída para uma posterior análise

As figuras 4.1.17 , 4.1.18 e 4.1.19 mostram a curva gerada dos pontos da tabela 4.1.5.

Figura 4.1.17 – Razão R/C versus  $CH_2$  do coque 35520.Figura 4.1.18 – Razão R/C versus  $CH_2$  do coque 35740.Figura 4.1.19 – Razão R/C versus  $CH_2$  do coque 35741.

A inclinação das curvas dos três gráficos anteriores deve ter alguma relação com o teor de BaO composto claramente diferenciado nos três coques (tabela 4.1.5). Nota-se claramente esse comportamento da inclinação dos dados para a R35520, R35740 e R35741 nessa representação 3D:

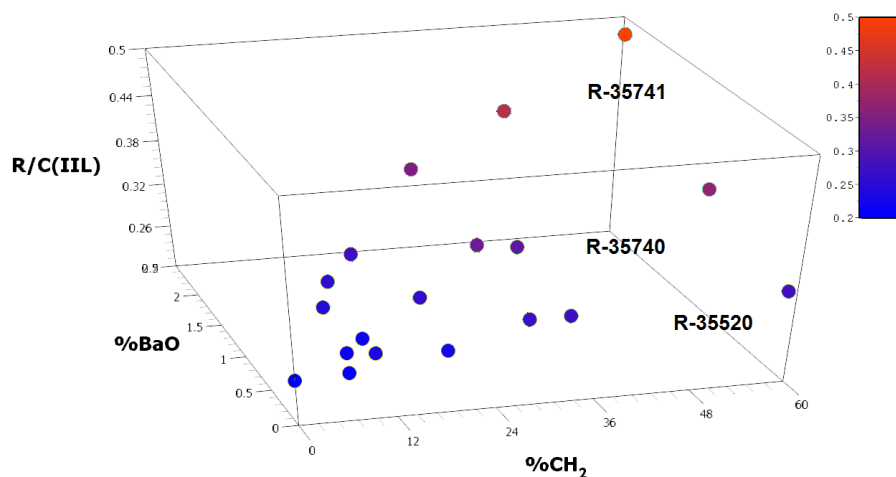


Figura 4.1.20 – Comportamento das razões R/C com o teor de  $CH_2$  e o teor de BaO das amostras de Coque.

Em razão disso propormos uma ajuste dos dados da seguinte forma  $R/C = (a\%BaO + b)\%CH_2 + c$ , ondes os parâmetros a, b, c podem ser estimados a partir de um ajuste não linear (obtido via algoritmos disponíveis no pacote IIL) dos dados abaixo:

Tabela 4.1.6 – Compilação dos valores de R/C para ajuste

Numeração	Amostra	% $CH_2$	% BaO	R/C (IIL)
00	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,000	---	0,264
10	R35520	6,440	---	0,268
10	R35741	7,549	0,588	0,302
10	R35740	7,765	0,230	0,272
15	R35520	9,640	---	0,292
15	R35741	10,279	0,900	0,307
15	R35740	10,437	0,340	0,279
25	R35741	14,908	1,150	0,319
25	R35520	18,173	---	0,287
25	R35740	18,678	0,509	0,312
35	R35740	26,484	0,629	0,365
35	R35741	26,502	1,690	0,381
35	R35520	27,810	---	0,320
40	R35740	31,989	0,707	0,351
40	R35520	32,707	---	0,320
40	R35741	39,103	1,810	0,439
50	R35740	56,027	0,800	0,399
50	R35741	57,138	2,170	0,506
50	R35520	58,877	---	0,328

O ajuste supracitado forneceu os seguintes valores para os parâmetros:  $a = 0.0015(1)$ ,  $b = 0.0011(1)$  e  $c = 0.276(4)$ . Uma comparação entre os valores é apresentada na figura a seguir.

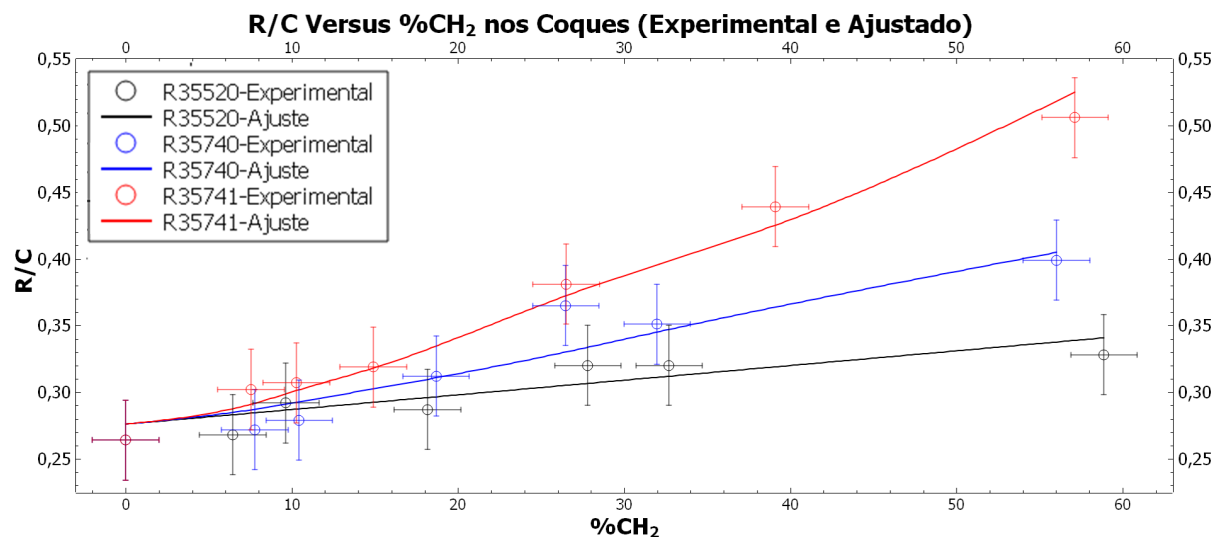


Figura 4.1.21 – Comparação entre os valores obtidos e os teoricamente determinados pela equação de ajuste

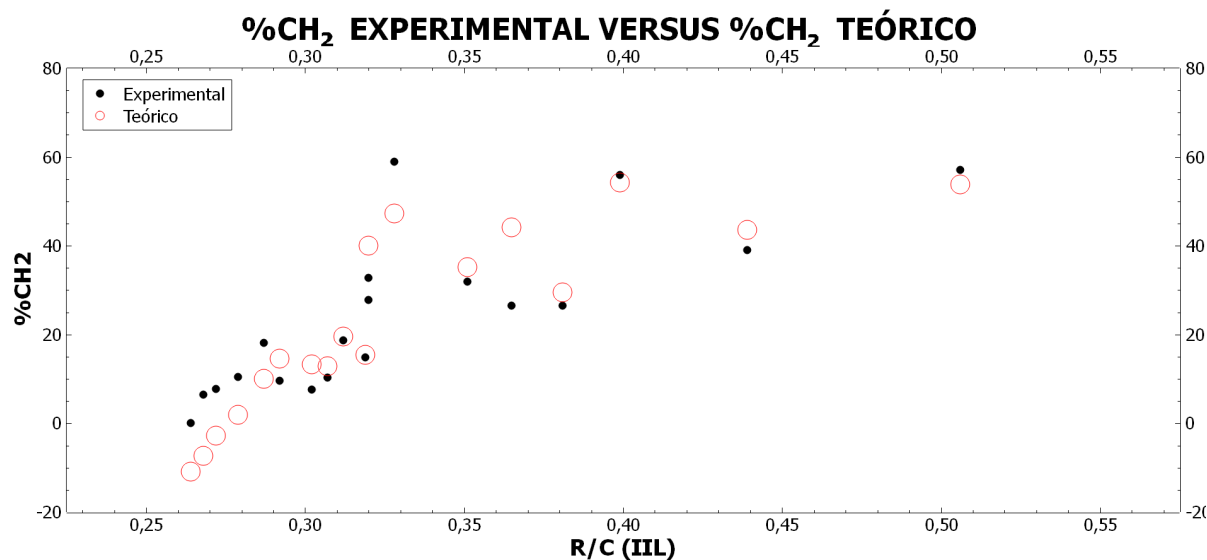


Figura 4.1.22 – Comparação entre os valores de  $CH_2$  experimental com o teórico

Através destes gráficos observa-se que os valores teoricamente determinados pela equação de ajuste são próximos dos valores experimentais, mas de acordo com a figura 4.1.22 o comportamento do ajuste é prejudicado na faixa de baixos valores de  $R/C$ .

### 4.1.3 Óleos Brutos

Do mesmo modo que foi aplicado aos coques, realizou-se medidas de fluorescência de raios X dos óleos brutos via o equipamento S4Pionner da Bruker. Esses óleos foram fornecidos pelo PEB do departamento de Química da UFS. A tabela 4.1.7 mostra a composição elementar desses óleos caracterizados por FRX.

Tabela 4.1.7 – Análise via FRX dos Óleos

ÓLEOS BRUTOS								
		AM1209(01)	AM0314(02)	AM0071(03)	AM0453(04)	AM1194(05)	AM0841(06)	AM0860(07)
ÓXIDOS	Z	CONCENTRAÇÃO (%)						
SO <sub>3</sub>	16	1,96	2,47	2,47	1,98	3,56	3,61	3,63
Cl	17	---	0,267	---	1,15	0,216	0,11	---
K <sub>2</sub> O	19	---	---	---	0,029	---	---	---
CaO	20	---	---	---	0,0984	---	---	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	0,0555	0,0749	0,0524	0,0596	0,0563	0,044	0,0675
NiO	28	0,0762	0,0965	0,0915	0,0584	0,1	0,0716	0,0778
Br	35	---	---	---	0,033	---	---	---
<b>SOMA DE ÓXIDOS</b>	---	<b>2,092</b>	<b>2,908</b>	<b>2,614</b>	<b>3,408</b>	<b>3,932</b>	<b>3,836</b>	<b>3,775</b>
CH <sub>2</sub>	6	97,908	97,092	97,386	96,592	96,068	96,164	96,225
CONCENTRAÇÃO DETERMINADA PELA TÉCNICA CHN (%C)								
MEDIDA PELO LECO		87,59	85,41	88,240	82,280	85,430	87,040	85,940
TIPO DE PICO	INTENSIDADES DOS PICOS RAYLEIGH E COMPTON (kcps)							
Rh Compton (S4)		401,700	436,800	414,600	343,600	361,000	381,700	442,800
Rh Rayleigh (S4)		77,380	84,290	77,400	78,380	68,660	71,560	85,450
R/C (S4)		0,193	0,193	0,187	0,228	0,190	0,187	0,193
Rh Compton (IIL)		427,334	456,683	438,674	363,281	378,873	398,020	469,197
Rh Rayleigh (IIL)		91,137	99,106	90,538	90,109	81,305	85,309	100,885
R/C (IIL)		0,213	0,217	0,206	0,248	0,215	0,214	0,215
TIPO DE PICO	POSIÇÃO E DESLOCAMENTO DOS PICOS EM ENERGIA (keV)							
Rh Rayleigh (PEAK)		20,177	20,177	20,202	20,152	20,177	20,152	20,152
Rh Rayleigh (SHIFT)		-0,039	-0,039	-0,014	-0,064	-0,039	-0,064	-0,064
Rh Compton (PEAK)		19,109	19,131	19,154	19,109	19,064	19,064	19,086
Rh Compton (SHIFT)		-0,112	-0,090	-0,067	-0,112	-0,157	-0,157	-0,135

(S4) – dados retirados do software SpectaPlus; (IIL) – dados retirados do software IILXRF2012; (PEAK) – posição do pico em energia (keV); (SHIFT) – diferença em energia em relação à posição de referência

Observa-se pela tabela 4.1.7 que essas amostras possuem elevada concentração dos elementos químicos enxofre, níquel e ferro. Segundo Shayane [34] o enxofre, níquel e cloro são considerados muito importantes no processo de caracterização petróleo e de acordo com ela em todas as amostras de óleo foram encontrados esses três elementos. Porém, encontrou-se cloro nos óleos utilizando a técnica de fluorescência de raios X somente nas amostras AM0314(02), AM0453(04), AM1194(05) e AM0860(07).

As figuras 4.1.23, 4.1.24 e 4.1.25 mostram a curva dos perfis de espalhamentos coerente e incoerente das amostras de óleo titulados com a numeração de Am01 a Am07.



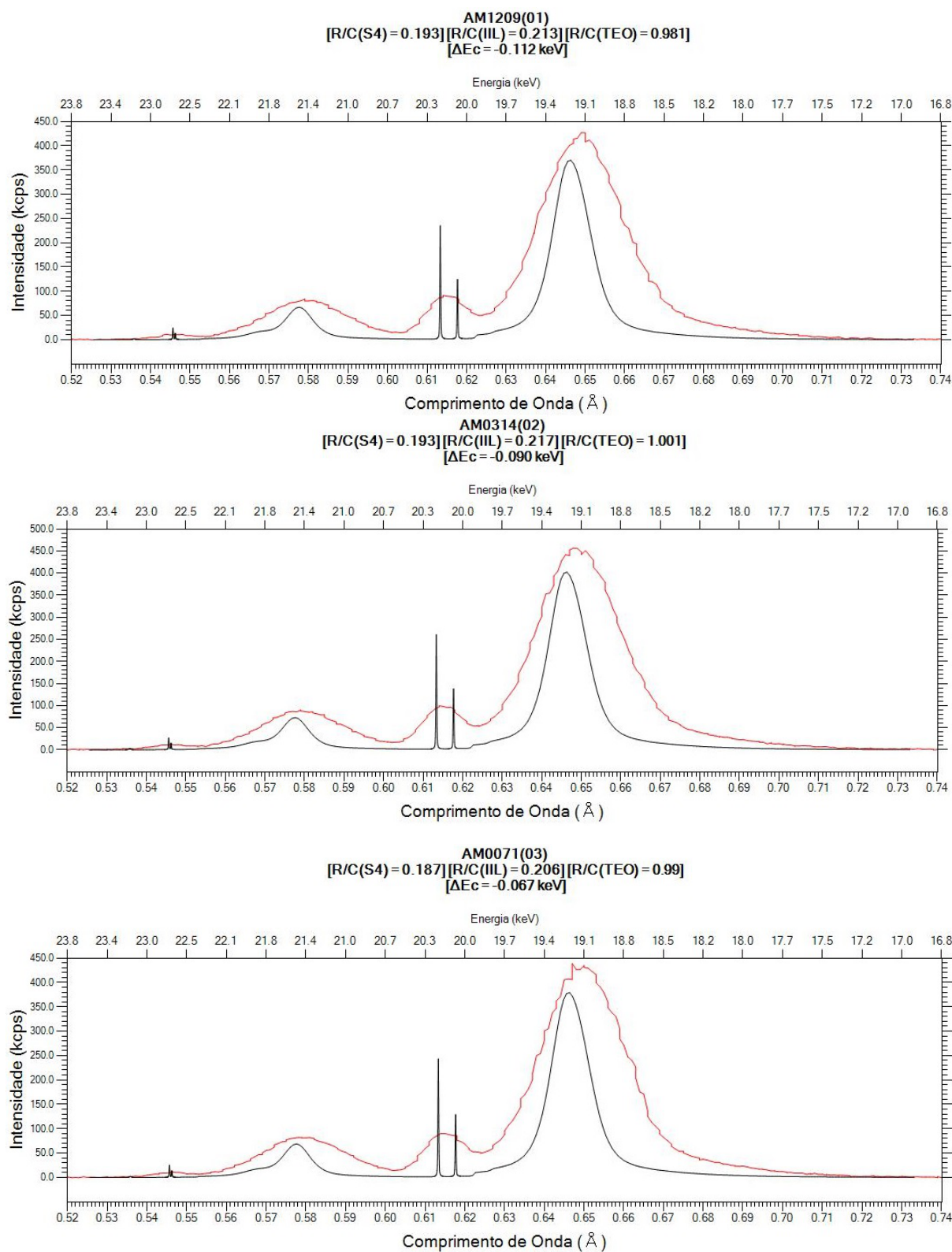


Figura 4.1.23 – Espectro de fluorescência de raios X teórico e experimental das amostras Am01 a Am03.

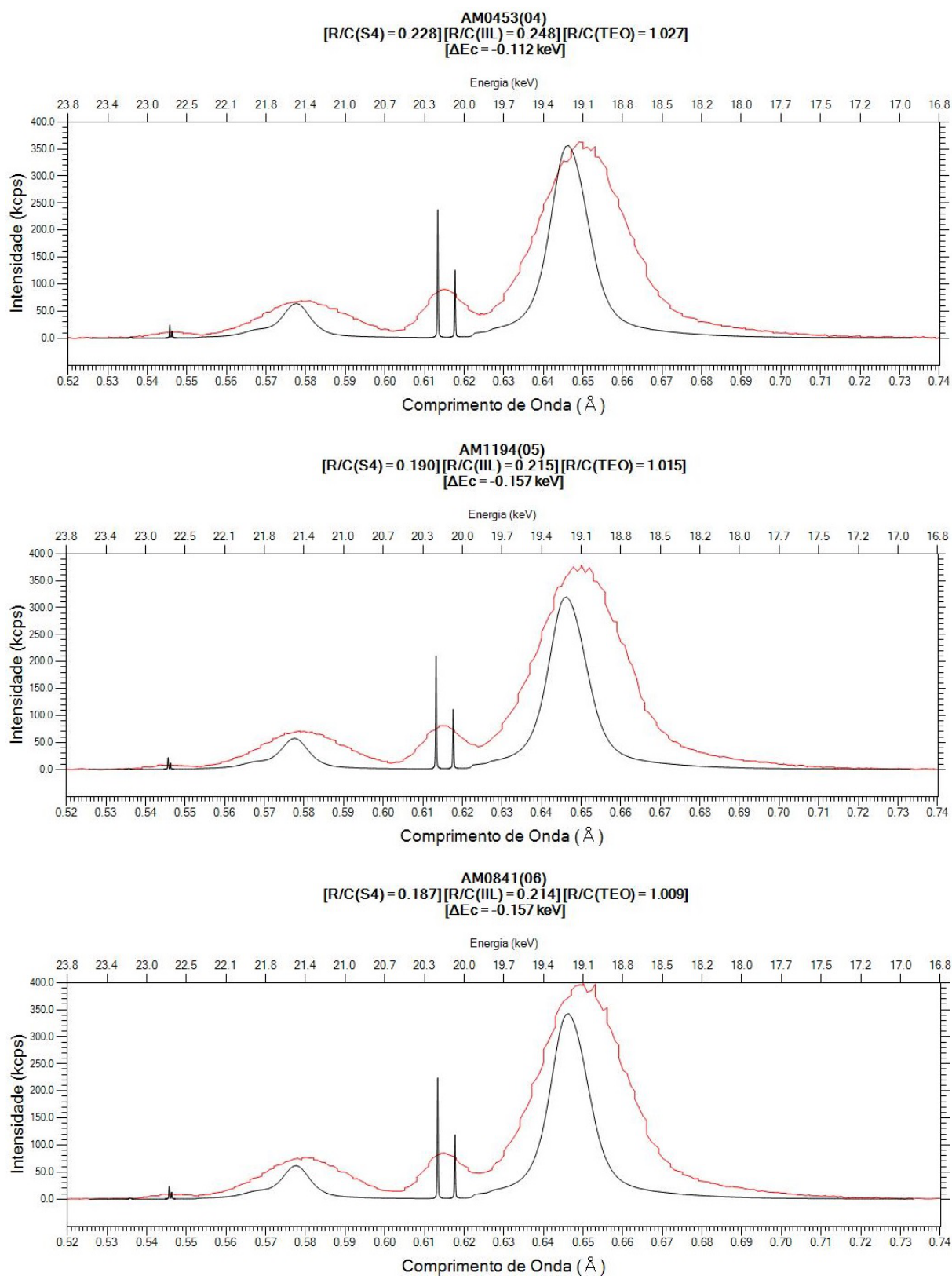


Figura 4.1.24 – Espectro de fluorescência de raios X teórico e experimental das amostras Am04 a Am06.

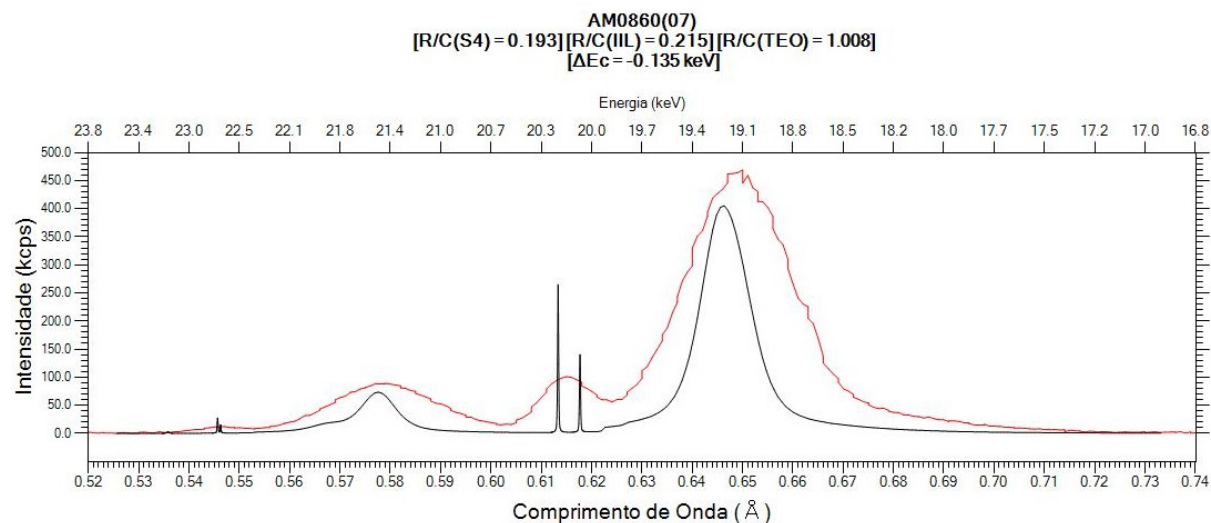


Figura 4.1.25 – Espectro de fluorescência de raios X teórico e experimental da amostra Am07.

Nas figuras 4.1.23 a 4.1.25, também se observou uma pequena diferença em relação as análises das amostras monitoras ao comparar as curvas do modelo e dos dados experimentais, onde foi perceptível uma diferença ligeiramente maior da posição do pico Compton teórico com o experimental ( $\Delta E_c$ ), mas essa diferença é menor do que as amostras de coque. Nota-se que a razão teórica dos picos Rayleigh e Compton quantitativamente é razoavelmente diferente do experimental do mesmo modo que foi observado nas análises anteriores.

A existência da diferença da posição, em energia, em relação à posição de referência ( $\Delta E_c$ ) observado nas curvas teóricas, provavelmente, se deve ao fato da não aplicação do efeito de camada no modelo, pois a espessura de cada tipo de amostra analisada (monitora, coques e óleos) eram diferentes. Além do mais, uma era sólida (bem compacta), já o coque era pó e o óleo era líquido.

#### Avaliação da Razão R/C Experimental Versus Teórico dos Óleos

A figura 4.1.26 ilustra graficamente o comportamento da razão entre os picos coerente e incoerente experimental contra a razão dos picos calculados no modelo para os óleos.

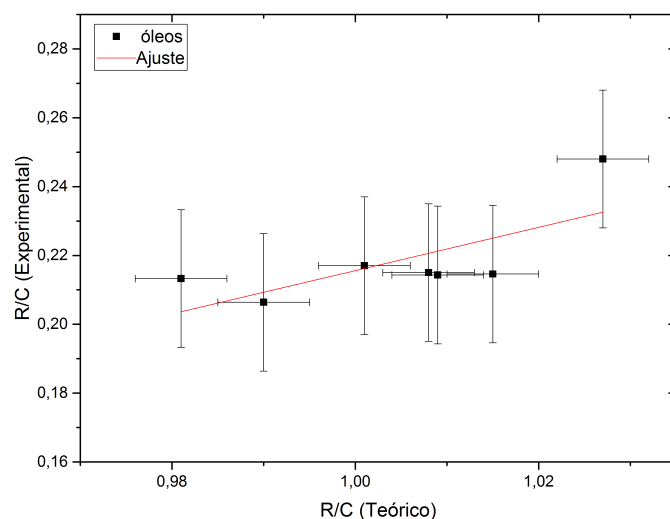


Figura 4.1.26 – R/C experimental em função do R/C teórico dos óleos

Diferentemente dos coques, observou-se nesse gráfico pouca linearidade, com isso, optou-se comparar a razão (R/C) experimental com a concentração de carbono dada pela técnica elementar - CHN.

#### 4.1.3.1 Evolução de R/C com o Teor de carbono

A figura 4.1.27 apresenta o comportamento das razões entre os picos Rayleigh e Compton (experimental) de cada óleo bruto em função do teor de carbono indicado na técnica via LECO.

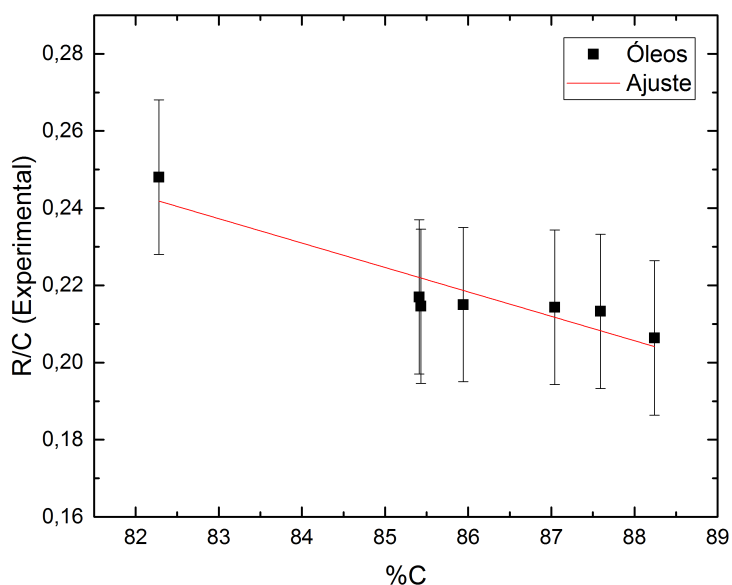


Figura 4.1.27 – R/C experimental em função da concentração de carbono (%C) nos óleos.

Analisando-se as razões dos óleos da tabela 4.1.7 observa-se que a amostra que possui menor razão R/C é a amostra AM-3, e a que possui a maior a razão é a amostra Am-4. Ao levar em consideração a ordem decrescente da razão significando o crescimento de concentração de carbono observa-se ao comparar as razões experimentais com as concentrações da tabela de Shayane, observa-se que a sequência de amostras de acordo com a concentração equivale a sequência da tabela de Shayane, exceto a amostra Am-07, que na análise das razões ela é seria a terceira com mais carbono, no entanto na tabela de Shayane, é a quarta maior em concentração de Carbono.

## 5 Conclusões

Os resultados obtidos com o estudo do espectro de espalhamento de raios X demonstraram a possibilidade para a análise de elementos com baixo número atômico.

A análise da razão entre os espalhamentos coerente e incoerente em função da concentração permitiram explorar uma análise elementar qualitativa dos coques e dos óleos de petróleo, porém se faz necessário aplicá-la em um espaço amostral maior.

Foram obtidos três parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  como forma de ajuste da razão  $R/C$  contra  $CH_2$  e  $BaO$  para as amostras de Coque. As variações entre o esperado e o obtido ficaram em torno de 5%.

O comportamento das razões  $R/C$  para as amostras dos 3 Coques puderam ser ajustadas por um modelo de três parâmetros na forma  $(a\%BaO + b)\%CH_2 + c$ , o qual procura combinar os efeitos das proporções de  $BaO$  e  $CH_2$  nas estimadas de  $R/C$ .

O comportamento das razões  $R/C$  nos Óleos foi concordante com os valores da concentração de carbono determinadas pela técnica Leco, contrariamente ao esperado via análise FRX elementar.

As rotinas implementadas no pacote “IIL” denominadas IILCOMPTON permitiram a construção dos perfis de espalhamentos teóricos para todas as composições de interesse. Para assegurar que o modelamento fique mais próximo do perfil experimental há necessidade de desenvolvimento de novos algoritmos para a convolução geométrica dos perfis.

## 6 Perspectivas Futuras

Dar continuidade ao desenvolvimento do pacote “IIL” de rotinas para tratamento e análise de dados de raios X para caracterização de materiais, dando ênfase ao problema da convolução de efeitos geométrico-instrumentais para potencializar o uso das medidas Compton em equipamentos de FRX tradicionais (não síncrotrons).

Reavaliar a teoria envolvida na análise Compton e de uma maneira mais geral, na teoria de espalhamento de raios X na matéria como forma de caracterização de materiais em maior profundidade.

Obter um grau de precisão de determinação da razão R/C suficiente para discriminação dos óleos quanto aos seus graus API e outras propriedades. Isso deverá ser fruto de novas investidas teórico-experimentais.

# Referências

- 1 TICKNER, J.; ROACH, G. Characterisation of coal and minerals using Compton profile analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 213, p. 507–510, 2004.
- 2 BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S. ; APPOLONI, C. R. ; RIZZO, M. . Use of a portable edxrf system for pigment analysis of sculptures and mural paintings. In: 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007 - VIII ENAN, 2007, Santos, SP. INAC 2007 DVD. Belo Horizonte, MG : DISCMIDIA, 2007. v. único. p. 1-6.
- 3 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- 4 HODOROABA, V. D.; RACKWITZ, V. Gaining improved chemical composition by exploitation of compton-to-rayleigh intensity ratio in XRF analysis. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 14, p. 6858–6864, 2014.
- 5 ANTONIASSI, M.; CONCEICAO, A. L. C.; POLETTI, M. E. Study of effective atomic number of breast tissues determined using the elastic to inelastic scattering ratio. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 652, n. 1, p. 739–743, 2011.
- 6 TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis**. London: Heyden, 1982.
- 7 DONATIVI, M.; QUARTA, S.; CESAREO, R.; CASTELLANO, A. Rayleigh to Compton ratio with monochromatic radiation from an X-ray tube (preliminary results). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 264, n. 1, p. 189–193, 2007.
- 8 BIGGS, F.; MENDELSON, L. B.; MANN, J. B. Hartree-Fock Compton profiles for elements. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 16, p. 201–309, 1975.



- 9 MACHADO, Rogério. Pacote IIL de rotinas de raios X 2017. Comunicação Privada.
- 10 ATKINSON, G.; ZUCKERMAN, J. J. **Origin and Chemistry of Petroleum**. Oklahoma: OXFORD, PE, 1979.
- 11 SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 5° ed. Flórida: Press, CRC, 2014. v. 5
- 12 COOPER, M. J. Compton scattering and electron momentum determination. **Reports on Progress in Physics**, v. 48, n. 4, p. 415–481, 1985.
- 13 BRUSA, D.; STUTZ, G.; RIVEROS, J. A.; FERNÁNDEZ-VAREA, J. M.; SALVAT, F. Fast sampling algorithm for the simulation of photon Compton scattering. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 379, n. 1, p. 167–175, 1996.
- 14 COOPER, M. J.; MIJNAREND, P. E.; SHIOTANI, N.; SAKAI, N.; BANSIL, A. **X-ray Compton Scattering**. New York: Oxford Science Publications, 2004.
- 15 SUZUKI, K. et al. Extracting the Redox Orbitals in Li Battery Materials with High-Resolution X-Ray Compton Scattering Spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 087401 February, p. 1–6, 2015.
- 16 SUZUKI, K. et al. Non-destructive measurement of in-operando lithium concentration in batteries via x-ray Compton scattering. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 025103, 2016.
- 17 KHIDZIR, S. M.; HALID, M. F. M.; ABDULLAH, W. A. T. W. Compton profiles of NiO and TiO<sub>2</sub> obtained from first principles GWA spectral function. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 6 067105, p. 1–9, 2016.
- 18 FUKAMACHI, T.; HOSOYA, S.; IWAY, K. Anisotropy of Compton profile found in nickel oxide single crystal. **Phys. Lett. A**, v. 42, n. 7, p. 477–478, 1973.
- 19 LIMANDRI, S. P. et al. Stopping cross sections of TiO<sub>2</sub> for H and He ions. **European Physical Journal D**, v. 68, n. 7, 2014.

- 20 SANKARSHAN, B. M.; UMESH, T. K. A novel approach to normalize Compton profiles of pure incoherent scatterers. **Epl**, v. 113, n. 27004, p. 1–4, 2016.
- 21 BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3. ed. Almelo: PANalytical B.V., 2010.
- 22 SCHLOTZ, R.; UHLIG, S. **Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)**. Karlsruhe: BRUKER-AXS GmbH, 2004.
- 23 Department of Chemistry, disponível em < <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xrays.htm> > acessado em 26/06/16.
- 24 JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. New York: A Wiley-Interscience publication, 1996.
- 25 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 9 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- 26 LACHANCE, G. R.; CLAISSE, F. **Quantitative X-ray fluorescence analysis theory and application**. New York: Wiley, 1995.
- 27 ATTIX, F. H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. Madison: John Wiley, 1986.
- 28 European Synchrotron Radiation Facility, disponível em < <http://www.esrf.fr/computing/scientific/dabax> > acessado em 14/06/13.
- 29 OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. **Física da Radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.
- 30 CESAREO, R.; HANSON, A. L.; GIGANTE, G. E.; PEDRASA, L. J.; MAHTABOALLY, G. S. Q. Interaction of keV Photons with matter and new applications. **Physics Reports**, v. 213, n. 3, p. 117–178, 1992.
- 31 HUBBELL, J. H.; VEIGELE, W. J.; BRIGGS, E. A.; BROWN, R. T.; CROMER, D. T.; HOWERTON, R. J. Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. **Chemical Physics**, v. 4, n. 3, p. 471–538, 1975.

- 32 COOPER, M. J. Compton Scattering and the study of electron momentum density distributions. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 63–76, 1997.
- 33 MÉNDEZ, M. O. A.; LISBOA, A. C. L.; APARECIDO DOS REIS COUTINHO. Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo. *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 51, p. 45–65, 2008.
- 34 SHAYANE, S.; DA, V. **AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE CLASSIFICAÇÃO SARA DE ÓLEOS BRUTOS E ESTUDO DA REDUÇÃO DE ESCALA**. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- 35 ZSCHORNACK, G. **Handbook of X-ray Data**. New York: Springer Science & Business Media, 2007.
- 36 HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-Ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ . **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, n. 2, p. 181–342, 1993.
- 37 CAMARGO, M.; KOBAYOSHI, M.; CARVALHO, M. F. H. Produção de Coque de Petróleo e sua Estratégia de Negociação. **Décimo Terceiro Simpósio de Engenharia de Produção**, p. 1–12, 2006.
- 38 ANTONIASSI, M.; CONCEIÇÃO, A. L. C.; POLETTI, M. E. Characterization of breast tissues using Compton scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 619, n. 1–3, p. 375–378, 2010.
- 39 MEENA, B. S.; HEDA, N. L.; KUMAR, K.; BHATT, S.; MUND, H. S.; AHUJA, B. L. Compton profiles and Mulliken's populations of cobalt, nickel and copper tungstates: Experiment and theory. **Physica B: Condensed Matter**, v. 484, p. 1–6, 2016.
- 40 BORGES, F. S. **Elementos de Cristalografia**. 2º ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.